



TUGAS AKHIR TF141581

**SINTESIS NANOPARTIKEL TiO_2 RUTILE DENGAN
PREKURSOR TiCl_3 (PROSES HIDROLISIS DAN
MINERALISASI) DAN PREKURSOR TiCl_4**

MABRUROTUL UYUN
NRP. 2411 100 027

Dosen Pembimbing
Dr.-Ing. Doty Dewi Risanti, S.T., M.T.
Dyah Sawitri, S.T., M.T.

JURUSAN TEKNIK FISIKA
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2015



FINAL PROJECT TF141581

**SYNTHESIS OF TiO_2 NANOPARTICLES RUTILE
USING TiCl_3 PRECURSORS (HYDROLYSIS AND
MINERALIZATION PROCESS) AND TiCl_4
PRECURSORS**

MABRUROTUL UYUN
NRP. 2411 100 027

Supervisor
Dr.-Ing. Doty Dewi Risanti, S.T., M.T.
Dyah Sawitri, S.T., M.T.

DEPARTMENT OF ENGINEERING PHYSICS
Faculty of Industrial Technology
Sepuluh Nopember Institute of Technology
Surabaya 2015

**SINTESIS NANOPARTIKEL TiO_2 RUTILE DENGAN
PREKURSOR TiCl_3 (PROSES HIDROLISIS DAN
MINERALISASI) DAN PREKURSOR TiCl_4**

TUGAS AKHIR

Oleh :

Mabrurotul Uyun
NRP : 2411 100 027

Surabaya, 20 Mei 2015
Mengetahui/Menyetujui

Pembimbing I,



Dr. - Ing. Doty Dewi R., S.T., M.T.
NIPN. 19740903 199802 2 001

Pembimbing II,



Dyah Sawitri, S.T., M.T.
NIPN. 19700101 199512 2 001

Ketua Jurusan
Teknik Fisika FFI-ITS



Dr. Ir. Totok Sochartanto, DEA
NIPN. 19650309 199002 1 001

**SINTESIS NANOPARTIKEL TiO_2 RUTILE DENGAN
PREKURSOR TiCl_3 (PROSES HIDROLISIS DAN
MINERALISASI) DAN PREKURSOR TiCl_4**

TUGAS AKHIR

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik
pada

Bidang Studi Rekayasa Bahan
Program Studi S-1 Jurusan Teknik Fisika
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

MABRUROTUL UYUN
NRP. 2411 100 027

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Dr.-Ing. Doty Dewi R., S.T., M.T. (Pembimbing I)
2. Dyah Sawitri, S.T., M.T. (Pembimbing II)
3. Ir. Zulkifli, M.Sc. (Penguji I)
4. Ir. Agung Budiono, M.Eng. (Penguji II)
5. Lizda Johar M., S.T., M.T. (Penguji III)
6. Bagus Tris Atmaja, S.T., M.T. (Penguji IV)

SURABAYA
MEI 2015

Sintesis Nanopartikel TiO_2 Rutile Dengan Prekursor TiCl_3 (Proses Hidrolisis dan Mineralisasi) dan Prekursor TiCl_4

Nama Mahasiswa : Mabrurotul Uyun
NRP : 2411 100 027
Jurusan : Teknik Fisika FTI-ITS
Dosen Pembimbing : Dr.-Ing. Doty Dewi Risanti, S.T., M.T.
Dyah Sawitri, S.T., M.T.

Abstrak

Nanopartikel TiO_2 dengan fase anatase dan rutile biasanya digunakan sebagai dye sensitized solar cell (DSSC). Salah satu cara untuk meningkatkan efisiensi DSSC adalah dengan menambahkan lapisan penghambur. TiO_2 rutile akan menghamburkan cahaya kembali ke lapisan aktif DSSC sehingga memungkinkan lebih banyak cahaya ditangkap dan karena itu akan meningkatkan efisiensi DSSC. Pada penelitian ini dilakukan sintesis menggunakan prekursor TiCl_3 untuk proses hidrolisis dengan penambahan HNO_3 dan proses mineralisasi dengan penambahan NaCl serta dilakukan sintesis menggunakan prekursor TiCl_4 dengan variasi waktu dan temperatur kalsinasi. Di antara metode sintesis yang diteliti, hasil terbaik diperoleh pada sintesis proses mineralisasi dengan ukuran kristal rutile yang besar dan nilai porositas yang baik. Proses mineralisasi pada temperatur kalsinasi 700°C dan waktu 4 jam diperoleh ukuran kristal rutile sebesar 120,89 nm. Untuk nilai porositas, mineralisasi pada temperatur 500°C selama 6 jam menunjukkan porositas mendekati 0,41, hal ini menunjukkan bahwa TiO_2 dapat digunakan sebagai fotoanoda yang efektif. Sedangkan untuk nilai roughness factor terbesar diperoleh pada proses mineralisasi yaitu sebesar 262,04 per μm .

Kata kunci: sintesis TiO_2 , rutile, lapisan penghambur

Synthesis of TiO₂ Nanoparticles Rutile Using TiCl₃ Precursors (Hydrolysis and Mineralization Process) and TiCl₄ Precursors

Name : Mabrurrotul Uyun
NRP : 2411 100 027
Department : Teknik Fisika FTI-ITS
Supervisor : Dr.-Ing. Doty Dewi Risanti, S.T., M.T.
Dyah Sawitri, S.T., M.T.

Abstrak

Anatase and rutile phase of TiO₂ nanoparticles are commonly used as dye sensitized solar cells (DSSC). One way to improve DSSC's efficiency is by adding scattering layer. Rutile TiO₂ offers the possibility to scatter back the incident light into the DSSC active layer resulting in more light being harvested and therefore increasly the efficient of DSSC. In this research, synthesis using TiCl₃ precursor hydrolysis process with the addition of HNO₃ and mineralization process with the addition of NaCl, also synthesis using TiCl₄ precursor with variations time and temperature calcination. Among the synthesis method studied, mineralization is promising in order to obtain large rutile size and better porosity. Mineralization process at temperature 700°C for 4 hours obtained rutile crystal size of 120.89 nm. For porosity values, mineralization process at 500°C for 6 hours showed porosity approaching 0.41, it indicated that TiO₂ can be used as an effective photoanode. While the biggest of roughness factor values obtained in the mineralization process is 262.04 per μm .

Keywords: *synthesis of TiO₂ , rutile , scattering layer*

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT atas limpahan rahmat dan hidayah-Nya serta shalawat dan salam kepada Nabi Muhammad SAW sehingga penulis dapat menyelesaikan tugas akhir yang berjudul “**Sintesis Nanopartikel TiO₂ Rutile dengan Prekursor TiCl₃ (Proses Hidrolisis dan Mineralisasi) dan Prekursor TiCl₄**”. Penulis telah banyak mendapatkan bantuan dari berbagai pihak dalam menyelesaikan Tugas Akhir ini. Untuk itu penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Dr. Ir. Totok Soehartanto, DEA, selaku Ketua Jurusan Teknik Fisika ITS dan Bapak Agus Muhammad Hatta, Ph.D selaku dosen wali penulis yang telah sabar memberikan petunjuk, bimbingan, serta ilmu yang sangat bermanfaat.
2. Ibu Dr.-Ing Doty Dewi Risanti, ST, MT. dan Ibu Dyah Sawitri ST., MT. selaku dosen pembimbing yang telah sabar dalam memberikan dukungan, bimbingan dan arahan dalam menyelesaikan tugas akhir ini.
3. Bapak Ir. Tutug Dhanardono, ST, MT selaku Kasie Tugas Akhir Jurusan Teknik Fisika FTI-ITS.
4. Bapak Ir. Zulkifli, MSc selaku kepala Laboratorium Rekayasa Bahan yang telah memberikan dukungan untuk menyelesaikan Tugas Akhir ini.
5. Bapak dan Ibu dosen Teknik Fisika yang telah memberikan ilmu selama kuliah.
6. Bapak Ahmad Solikin, Ibu Khotamah, adek Izzy, dan seluruh keluarga tercinta yang selalu memberi motivasi dan mendoakan penulis dimanapun berada.
7. Laboratorium Energi LPPM ITS, Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Jurusan Teknik Kimia, Laboratorium Pengujian XRD Jurusan Material dan Metalurgi ITS yang telah membantu melakukan pengujian dalam Tugas Akhir ini.
8. Teman-teman seperjuangan dalam mengerjakan Tugas Akhir bidang Rekayasa Bahan, Mariesta, Sayyida, Zuhrotul, Nur Ika, Lugas, Sidiq, Albertus dan Dahry.

9. Mbak Rista, mbak Bibit, mbak Putri, mas Robert, yang memberikan petunjuk dalam menyelesaikan tugas akhir.
10. Erna, Isti, Mega, Evita, Rinda, Nisa, Ika, Siti, dan teman-teman 2011 lainnya yang tidak bisa penulis sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa penulisan laporan tugas akhir ini tidaklah sempurna. Oleh karena itu sangat diharapkan kritik dan saran yang membangun dari semua pihak sehingga mencapai sesuatu yang lebih baik lagi. Penulis juga berharap semoga laporan ini dapat menambah wawasan yang bermanfaat bagi pembacanya.

Surabaya, 20 Mei 2015

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
COVER	iii
LEMBAR PENGESAHAN	v
ABSTRAK	ix
ABSTRACT	xi
KATA PENGANTAR	xiii
DAFTAR ISI	xv
DAFTAR GAMBAR	xvii
DAFTAR TABEL	xxi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Tujuan	3
1.4 Batasan Masalah	3
BAB II DASAR TEORI	5
2.1 Titanium Dioksida (TiO_2)	5
2.2 Prekursor Pembentuk TiO_2	10
2.3 Mekanisme Pertumbuhan Partikel	12
2.4 Transformasi Fase TiO_2	13
2.5 Proses Hidrolisis dan Proses Mineralisasi	14
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	15
3.1 Diagram Alir penelitian	15
3.2 Persiapan Alat dan Bahan	16
3.3 Proses Sintesis TiO_2 Rutile	17
3.4 Karakterisasi TiO_2 Rutile	20
BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN	27
4.1 Hasil dan Analisa Pengujian XRD	27
4.2 Hasil dan Analisa Pengujian BET	44
4.3 Pembahasan	61
BAB V KESIMPULAN	67
DAFTAR PUSTAKA	69

LAMPIRAN A (Kurva Adsorpsi Desorpsi Hasil Pengujian BET)	A-1
LAMPIRAN B (<i>Iupac Classification Of Adsorption Isotherms</i>)	B-1
LAMPIRAN C (Hasil Pengujian XRD TiO ₂)	C-1
LAMPIRAN D (Persamaan <i>Mie Scattering</i>)	D-1

DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1	Parameter Kisi Kristal Anatase, Rutile dan Brookite
	7
Tabel 2.2	Sifat Fisik dan Kimia Struktur TiO ₂
	10
Tabel 2.3	Sifat Fisika dan Kimia TiCl ₃ <i>Material Safety Data Sheet (MSDS)</i>
	11
Tabel 2.4	Sifat Fisika dan Kimia TiCl ₄ <i>Material Safety Data Sheet (MSDS)</i>
	11
Tabel 4.1	Hasil Perhitungan Ukuran Diameter Partikel dan Fraksi Fase Proses Hidrolisis
	28
Tabel 4.2	Konstanta k untuk Setiap Waktu Kalsinasi
	30
Tabel 4.3	Hasil Perhitungan Ukuran Partikel dan Fraksi Fase Proses Mineralisasi
	34
Tabel 4.4	Parameter a dan b Pertumbuhan Kristal Rutile
	38
Tabel 4.5	Hasil Perhitungan Ukuran Partikel dan Fraksi Fase Prekursor TiCl ₄
	42
Tabel 4.6	Hasil Pengujian BET Proses Hidrolisis
	45
Tabel 4.7	Nilai Roughness Factor, Porositas dan Derajat Aglomerasi (AN(50)) pada Sintesis Proses Hidrolisis
	45
Tabel 4.8	Nilai dV/dD dan Diameter Pori dari Sintesis Proses Hidrolisis
	47
Tabel 4.9	Pengujian BET Proses Mineralisasi
	48
Tabel 4.10	Nilai roughness factor, porositas dan derajat aglomerasi (AN(50)) pada Sintesis Proses Mineralisasi
	49
Tabel 4.11	Nilai dV/dD dan diameter pori dari Sintesis Proses Mineralisasi
	55
Tabel 4.12	Hasil Pengujian BET Prekursor TiCl ₄
	59

Tabel 4.13	Nilai Roughness Factor, Porositas dan Derajat Aglomerasi (AN(50)) Sintesis Prekursor TiCl_4	59
Tabel 4.14	Nilai dV/dD dan Diameter Pori dari Sintesis Prekursor TiCl_4	60

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 2.1 Struktur kristal rutile, anatase, dan brookite	7
Gambar 2.2 <i>Band alignment</i> anatase dan rutile	9
Gambar 2.3 Pertumbuhan partikel dari anatase ke rutile dengan (a) waktu yang lebih pendek (b) waktu yang lebih lama	12
Gambar 2.4 Transformasi fase TiO ₂	13
Gambar 3.1 Skema diagram alir penelitian	15
Gambar 3.2 Bahan untuk sintesis (a) prekursor TiCl ₃ proses hidrolisis (b) prekursor TiCl ₃ proses mineralisasi (c) prekursor TiCl ₄	16
Gambar 3.3 Alat untuk sintesis	17
Gambar 3.4 Langkah I dan II sintesis proses hidrolisis	17
Gambar 3.5 Langkah I, II dan III sintesis proses mineralisasi	18
Gambar 3.6 Langkah I dan II sintesis prekursor TiCl ₄	19
Gambar 3.7 Alat XRD Philips X'pert MPD	20
Gambar 3.8 NOVA Quantachrome Instrument Version 10.01	24
Gambar 4.1 Hasil karakterisasi XRD proses hidrolisis	27
Gambar 4.2 Kurva pengaruh waktu kalsinasi terhadap jari-jari partikel dan fraksi fase rutile yang dihasilkan pada sintesis proses hidrolisis	29
Gambar 4.3 Pengaruh waktu kalsinasi terhadap diameter partikel dalam fungsi logaritmik proses hidrolisis	30

Gambar 4.4	Hasil karkterisasi XRD proses mineralisasi dengan waktu pemanasan 2 jam	31
Gambar 4.5	Hasil karkterisasi XRD proses mineralisasi dengan waktu pemanasan 4 jam	32
Gambar 4.6	Hasil karkterisasi XRD proses mineralisasi dengan waktu pemanasan 6 jam	33
Gambar 4.7	Kurva pengaruh temperatur kalsinasi terhadap ukuran partikel rutile	35
Gambar 4.8	Kurva pengaruh waktu kalsinasi terhadap fraksi fase rutile yang dihasilkan pada sintesis proses mineralisasi	37
Gambar 4.9	Pengaruh waktu kalsinasi terhadap diameter partikel dalam fungsi logaritmik proses mineralisasi	38
Gambar 4.10	Diagram Arrhenius (Hubungan $1/T$ dan $\ln k$) pada sintesis proses mineralisasi	40
Gambar 4.11	Hasil karkterisasi XRD dengan prekursor (a) $TiCl_4$ dan (b) $TiCl_3$	41
Gambar 4.12	Kurva pengaruh waktu kalsinasi terhadap jari-jari partikel dan fraksi fase rutile yang dihasilkan pada sintesis dengan prekursor $TiCl_4$	43
Gambar 4.13	Pengaruh waktu kalsinasi terhadap diameter partikel dalam fungsi logaritmik prekursor $TiCl_4$	44
Gambar 4.14	Hubungan volume pori dan diameter pori dengan waktu kalsinasi	46
Gambar 4.15	Nilai dV/dD terhadap perubahan diameter pori sintesis proses hidrolisis	47
Gambar 4.16	Hubungan volume pori dan diameter pori dengan temperatur kalsinasi pada	50

	waktu kalsinasi 2 jam sintesis proses mineralisasi	
Gambar 4.17	Hubungan volume pori dan diameter pori dengan temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 4 jam sintesis proses mineralisasi	51
Gambar 4.18	Hubungan volume pori dan diameter pori dengan temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 6 jam sintesis proses mineralisasi	52
Gambar 4.19	Hubungan temperature kalsinasi dengan luas permukaan dan diameter pori pada waktu kalsinasi 2 jam pada sintesis proses mineralisasi	53
Gambar 4.20	Hubungan temperature kalsinasi dengan luas permukaan dan diameter pori pada waktu kalsinasi 4 jam pada sintesis proses mineralisasi	54
Gambar 4.21	Hubungan temperature kalsinasi dengan luas permukaan dan diameter pori pada waktu kalsinasi 6 jam pada sintesis proses mineralisasi	54
Gambar 4.22	Nilai dV/dD terhadap perubahan diameter pori dan temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 2 jam proses mineralisasi	56
Gambar 4.23	Nilai dV/dD terhadap perubahan diameter pori dan temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 4 jam proses mineralisasi	56
Gambar 4.24	Nilai dV/dD terhadap perubahan diameter pori dan temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 6 jam proses mineralisasi	57
Gambar 4.25	Derajat aglomerasi untuk setiap waktu pemanasan sintesis proses mineralisasi	58

Gambar 4.26	Hubungan volume pori dan diameter pori dengan temperatur kalsinasi pada sintesis prekursor TiCl_4	60
Gambar 4.27	Nilai dV/dD terhadap perubahan diameter pori dan waktu kalsinasi pada sintesis prekursor TiCl_4	61

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Eqaby, Haidar, H.H., 2012 “Fabrication of TiO₂ Nanotubes Using Electrochemical Anodization” **Scientific Research University of Baghdad College of Science**
- Arifai, Muhammad., 2011 “Mineralisasi dan Alterasi”. <<https://pillowlava.wordpress.com/2011/10/11/mineralisasi-dan-alterasi-porphry-copper/>>
- Avci, N., Smet, P.H., Poelman, H., Velde, N.V.D., Buysser, K. D., Driessche, I.V., Poelman, D., 2009. “Characterization of TiO₂ powders and thin films prepared by non-aqueous sol-gel techniques”. **J Sol-Gel Sci Technol**
- Ba-Abbad, Muneer M., Kadhun, Abdul A.H., Mohamad, A.B., Takriff, Mohd.S., Sopian, Kamaruzzaman., Al-Shamali, Salmin.S, 2013. “Kinetics Transformation of Anatase to Rutile Phase for Titanium Dioxide Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Method”. **Materials Science Forum**, Vol 756, hal 11-15
- Bae, Eunyoung., Murakami, Naoya., Ohno, Teruhisa., 2008. “Exposed crystal surface-controlled TiO₂ nanorods having rutile phase from TiCl₃ under hydrothermal conditions”. **Journal of Molecular Catalyst A : Chemical**, hal 1-18
- Benkstein, K.D., Kopodakis, N., Lagemaat, J.V.D., Frank, A.J., 2003. “Influence of the Percolation Network Geometry on Electron Transport in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Solar Cells”. **J. Phys. Chem. B**, Vol. 107, No. 31, hal 7759-7767
- Bidaye, P.P., Fernandes, J.B., 2013. “A Rapid and Facile Synthesis Method for Nanosize Rutile Phase TiO₂ with High Photocatalytic Activity”.
- Budiarti, H.A., 2014. “Pengaruh penambahan garam (NaCl) pada pertumbuhan nanopartikel TiO₂ rutile dari precursor TiCl₃”
- Byranvand, M.M., Kharat, A.N., Fatholahi, L., Beiranvand, Z.M., 2013. “A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods”. **JNS**, vol 3, hal 1-9

- Callister, William D., 2007. "Material Science and Engineering – An introduction, 7th edition". John Wiley & Sons, Inc:USA
- Cellikbilek, Miray., Ersundu, A.E., Suhaila, Aydin., 2012. "Crystallization Kinetics of Amorphous Materials". **InTech Europe**, hal 127-158
- Chen, Xiaobo., Mao, S.S., 2007. "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications". **J Phys.Chem**, vol 111, hal 2709-2714
- Coronado, Reyes., Gattorno, D.Rodriguez., Pesqueira., G. Espinosa., Cab, M.E., 2008. "Phase-pure TiO₂ Nanoparticles: Anatase, Brookite and Rutile". **Nanotechnology**, Vol 19,145605, hal 10
- Dewan, M.A.R., Zhang, G., Ostrovski, O., 2010. "Phase Development in Carbothermal Reduction of Ilmenite Concentrates and Synthetic Rutile". **ISIJ International**, Vol 50, hal 647–653
- Diebold, U., 2003." The Surface Science Of Titanium Dioxide". **Surface Science Reports**, vol 48, hal 53-229
- Grätzel, M., 2003. "Dye-sensitized solar cells". **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, vol 4, hal 145–153
- Gilbert, Benjamin., Zhang, Hengzhong., Huang, Feng., Finnegan, Michael.P., Waychunas, Glenn.A., Banfield, Jillian.F., 2003. "Special phase transformation and crystal growth pathways observed in nanoparticles". **Geochem Trans**, Vol 4, hal 20–27
- Grzmil, B., Kic, B., Rabe, M., 2004. "Inhibition of the Anatase—Rutile Phase Transformation with Addition of K₂O, P₂O₅, and Li₂O". **Chem Pep**, Vol 58, hal 410-414
- Hore, S., Nitz, P., Vetter, C., Prahl, C., Niggemann, M., and Kern, R., 2005. "Scattering spherical voids in nanocrystalline TiO₂-enhancement of efficiency in dye-sensitized solar cells". **Chem. Commun**, hal 2011-2013
- Hore, S., Vetter, C., Kern, R., Smit, H., and Hinsch, A., 2005. "Influence of scattering layer on efficiency of dye-sensitized

- solar cells". **Solar Energy Materials & Solar Cells**, vol 90 (2006), hal 1176-1188
- Hsiang, H., Lin, S.C., 2008." Effects of Aging on Nanocrystalline Anatase-to-Rutile Phase Transformation Kinetics". **Ceramics International**, vol 34, hal 557-561
- Huang, Feng., Zhang, Hengzhong., Banfield, F., 2003. "Two-Stage Crystal-Growth Kinetics Observed during Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS". **American Chemical Society**, Vol 3, hal 373-378
- Huang, F., Chen, D., Zhang, X. L., Caruso, R. A., and Cheng, Y. B., 2010. "Dual-Function Scattering Layer of Submicrometer-Sized Mesoporous TiO₂ Beads dor High-Efficiency Dye-Sensitized Soalr Cells". **Adv. Funct. Mater**, vol 20, hal 1301-1305
- Kolmakov, A., Moskovits, M., 2004. "Chemical sensing and catalysis by one-dimensionalmetal-oxide nanostructures. **Annu Rev Mater Research**, vol 34, hal 151
- Kim, Eun Yi., Choi, Hyorim., Whang, C.M., 2010. "Controlled growth of TiO₂ nanorods capped with carboxylate groups by the solvothermal process". **J Mater Sci**, vol 45, hal 3895-3900
- Law, M., Greene, L.E., Johnson, J.C., Saykally, R., Yang, p., 2005." Nanowire Dye Sensitized Solar Cells" **Nature materials**, vol 4, hal 455-459
- Marlap. 2004. Precipitation and Co-precipitation. <http://www.epa.gov/safewater/radionuclides/training/resources/MARLAP_14_8.pdf>
- Mehranpour, H. Askari, Masoud. Ghamsari, M Sasani. 2011. "Nucleation and Growth of TiO₂ Nanoparticles". **Nanomaterials** ISBN 978-953-307-913-4
- Muarip, Samsul., 2013. "Titanium Dioksida (TiO₂)". < <http://al-chemi.blogspot.com/2012/07/titanium-dioksida-tio2.html>>
- Murray, J.L. and Wriedt, H.A., 1987. "The O-Ti (Oxygen-Titanium) System". **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, Vol 8

- Narayan, M.R., 2011. "Dye Sensitized Solar Cells Based on Natural Photosensitizers". **Renewable and Sustainable Energy Reviews** vol.16, issue 1, hal. 208-215
- Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., Sumathy, K., 2006." An Analytical Study of The Porosity Effect on Dye-Sensitized Solar Cell Performance". **Solar Energy Materials & Solar Cells**, vol 90, hal 1331–1344
- Pandey, A., Samaddar, AB., 2006. "Dye sensitized photo voltaic devices: an answer to the daunting challenge of future energy crisis. **Advanced in Energy Research**, hal 497-502
- Purnama, Angga., 2013. "Sintesis Ni-TiO₂ dengan metode sol-gel dan uji aktivitasnya untuk dekomposisi air"
- Renade, M R. Navrotsky, A. Zhang, H Z. Banfield, J F. Elder, S H. Zaban, A. Borse, P H. Kulkarni, S K. Doran, G S. Whitfield, H J. 2002. "Energetics of Nanocrystalline TiO₂" **PNAS** Vol. 99, pp.6476-6481.
- Sardela, M., 1998. "'X-ray Analysis Methods. Advanced Materials Characterization Workshop". **The Frederick Seitz Materials Research Laboratory** – University of Illinois at Urbana-Champaign
- Scanlon, D., Dunnill, C., Buckeridge, J., Shevlin, S.A., Logsdail, A.J., Woodley, S.M., Catlow, C.R.A., Powell, M.J., Palgrave, R.G., Keal, T.W., Sherwood, P., Walsh, A., Sokol, A.A., 2013." Band Alignment of Rutile and Anatase TiO₂". **Nature materials**, vol 12, hal 798-801
- Tanaka, Y., Suganuma, M., 2001. "Effect of Heat Treatment on Photocatalytic Properties of Sol-Gel Derived Polycrystalline". **J. Sol-gel Sci and Tech**, Vol 22, hal 83-89
- Thanh, Nguyen T. K., Maclean, N., Mahiddine., S., 2013. "Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution". **Chemical Reviews**, hal A-U
- Woodley, S.M., 2009. "Structure prediction of titania phases: Implementation of Darwinian versus Lamarckian concepts in an Evolutionary Algorithm". **Computational Materials Science**, vol 45, hal 84-95

- Wu, Chengtie., Ramaswamy, Yogambha., Gale, David., 2008. "Novel sphene coatings on Ti-6Al-4V for orthopedic implants using sol-gel method". **Acta Biomaterialia**, vol 4, hal 569-576
- Yanto, Budi., 2014 "Pengertian Hidrolisis dan Penggunaannya" <<http://www.sridianti.com/pengertian-hidrolisis-dan-penggunaannya.html>>
- Zhu, Ke-R., Zhang, Ming-S., Hong, Jian-M., and Yin, Z, 2005. "Size effect on phase transition sequence of TiO₂ nanocrystal". **Materials Science & Engineering A**, vol 403, hal 87-93
- Zhang, H., Banfield, J.F., 1999. "New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles". **American Mineralogist**, vol 84, hal 528-535
- Zhang, H., Banfield, J.F., 1999. "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂". **J. Phys. Chem. B**, vol 104, hal 3481-3487

“Halaman ini memang dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Kabupaten Gresik pada tanggal 13 Mei 1993 dari ayah yang bernama Ahmad Solikin dan Ibu bernama Khotamah. Penulis merupakan anak sulung dari dua bersaudara. Saat ini penulis tinggal di Desa Ambeng-Ambeng Rt.08 Rw.03 No.45 Kec. Duduk Sampeyan Kab. Gresik. Pada tahun 2005, penulis menyelesaikan pendidikannya di SDN Ambeng-Ambeng watang Rejo. Tahun 2008, telah menyelesaikan pendidikan tingkat menengah pertama di SMPN 2 Kebomas. Tahun 2011 berhasil menyelesaikan pendidikan tingkat menengah atas di SMAN 1 Kebomas. Dan pada tahun 2015 ini, penulis mampu menyelesaikan gelar sarjananya di Jurusan Teknik Fisika Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Tepat bulan April 2015, penulis mengikuti seminar nasional pertamanya dengan judul makalah “Sintesis Nanopartikel TiO_2 Rutile dengan Prekursor TiCl_3 (Proses Hidrolisis dan Mineralisasi) dan Prekursor TiCl_4 ” pada acara Seminar Nasional Himpunan Fisika Indonesia Jawa Tengah di universitas Sanata Dharma.

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Titanium dioksida (TiO_2) merupakan salah satu nanopartikel mesopori yang paling menarik untuk diteliti, karena memiliki sifat optik, dielektrik, dan katalis yang sangat baik. Hal ini menjadikan TiO_2 memiliki aplikasi yang luas dalam berbagai bidang antara lain sebagai DSSC (Gratzel, 2003; Pandey dan Samaddar, 2006) dan fotokatalis (Kolmakov dan Makovits, 2004). TiO_2 sebagai material semikonduktor yang digunakan dalam DSSC memiliki tiga struktur kristal yaitu anatase, rutile dan brookite. Dari ketiga fase tersebut, yang sering digunakan yaitu fase anatase dan rutile. Fase anatase dapat berubah menjadi fase rutile dalam suhu yang tinggi. Transisi perubahan dari fase anatase ke fase rutile terjadi pada suhu 600°C sampai dengan 700°C (Avci, dkk., 2009). Sebagian besar DSSC masih menggunakan struktur kristal anatase, karena luas permukaan anatase lebih besar dari pada rutile, padahal TiO_2 rutile mempunyai beberapa keunggulan dibandingkan dengan anatase, seperti memiliki stabilitas kimia yang tinggi serta indeks bias yang tinggi (Chen, dkk., 2007).

Selain itu TiO_2 rutile juga dapat digunakan sebagai *scattering layer* pada DSSC (Hore, dkk., 2006; Huang, dkk., 2010). Pada DSSC digunakan pewarna (*dye*) untuk menyerap cahaya atau foton. Pewarna (*dye*) tersebut hanya aktif pada daerah panjang gelombang tertentu. Sedangkan penggunaan partikel TiO_2 yang berskala nano sebagai elektroda kerja memiliki hamburan cahaya tampak yang sangat lemah. Sehingga sebagian besar cahaya yang memancar di atas DSSC ditransmisikan melewati lapisan TiO_2 tanpa bereaksi dengan *dye*, radiasi yang hilang akan semakin banyak. Dengan adanya *scattering layer*, maka dapat dipastikan adanya cahaya yang cukup dalam DSSC. Beberapa penelitian menyatakan bahwa *scattering layer* ini dapat meningkatkan efisiensi DSSC, salah satunya yaitu penelitian yang dilakukan oleh Sarmimala Hore (2006) yang dapat meningkatkan efisiensi DSSC dari 3,8% menjadi 6,8% (Hore, dkk., 2006).

Efisiensi dari *light scattering* berhubungan dengan ukuran partikel *scattering*, yang berkaitan dengan panjang gelombang cahaya yang masuk dalam DSSC (Yu, 2010). Ukuran yang efektif digunakan sebagai *back scatterer* adalah partikel yang memiliki jari-jari 50-700 nm (Hore, dkk., 2005).

Banyak penelitian telah dilakukan menggunakan sintesis anatase mulai dengan ukuran 5 nm sampai beberapa mikron dalam berbagai bentuk, untuk berbagai aplikasi. Dengan menggunakan metode sintesis yang hampir sama dengan anatase, fase rutile masih sulit untuk didapatkan. Beberapa penelitian sebelumnya dengan berbagai metode untuk mendapatkan TiO_2 fase rutile telah dilakukan, antara lain menggunakan metode *hydrothermal* dari prekursor larutan TiCl_3 0,15 M dan penambahan NaCl dengan peningkatan konsentrasi pada pH asam didapatkan fasa rutile murni (Bae, 2008). Metode sintesis untuk TiO_2 rutile dengan prekursor TiCl_3 dan penambahan asam nitrat dengan suhu kalsinasi 400°C selama 3 jam menghasilkan rutile dengan ukuran kristal 16 nm. Adapun sintesis nanopartikel TiO_2 rutile dari prekursor TiCl_3 dengan variasi fraksi penambahan NaCl sebesar 0,83, 0,91, dan 0,94, menunjukkan bahwa ukuran partikel dan fraksi rutile paling besar diperoleh pada fraksi NaCl 0,83 dengan temperatur kalsinasi 1000°C yaitu sebesar 96,72 nm dengan fraksi rutile sebesar 0,87 (Budiarti, 2014).

Dari beberapa penelitian yang telah dilakukan, salah satu usaha untuk memperbesar ukuran kristal adalah dengan menaikkan temperatur kalsinasi dan lama waktu pemanasan. Oleh karena itu pada penelitian ini akan disintesis TiO_2 rutile dengan prekursor TiCl_3 untuk proses hidrolisis dan mineralisasi serta sintesis menggunakan prekursor TiCl_4 dengan variasi temperatur dan waktu pemanasan untuk mengetahui ukuran kristal yang dihasilkan.

1.2 Permasalahan

Berdasarkan latar belakang yang telah dipaparkan, permasalahan yang akan dibahas pada penelitian tugas akhir ini adalah sebagai berikut :

- a. Bagaimana pertumbuhan partikel TiO_2 rutile dengan prekursor TiCl_3 untuk hidrolisis, mineralisasi dan prekursor TiCl_4 dengan variasi temperatur dan waktu pemanasan terhadap ukuran kristal dan fraksi rutile yang dihasilkan ?
- b. Bagaimana karakteristik dari nanopartikel TiO_2 rutile yang sesuai digunakan sebagai *scattering layer* ?

1.3 Tujuan

Tujuan dilakukannya penelitian tugas akhir ini adalah sebagai berikut :

- a. Untuk mengetahui pengaruh sintesis proses hidrolisis dan mineralisasi dari prekursor TiCl_3 , dan sintesis dengan menggunakan prekursor TiCl_4 terhadap ukuran kristal dan fraksi rutile yang dihasilkan dari TiO_2 .
- b. Untuk menentukan karakteristik terbaik dari sintesis nanopartikel TiO_2 rutile yang sesuai digunakan sebagai *scattering layer*.

1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam pelaksanaan penelitian tugas akhir ini antara lain sebagai berikut :

- a. Penelitian yang dilakukan tidak sampai perakitan DSSC, hanya sampai sintesis TiO_2 rutile dengan metode *co-precipitation* (Marlap, 2004).
- b. Tidak membahas fase TiO_2 anatase dan brookite lebih dalam, hanya membahas fase TiO_2 rutile yang disintesis dalam suasana asam menggunakan HNO_3 (Bidaye, 2013) dan suasana basa menggunakan NH_4OH (Bae, 2008).

“Halaman ini memang dikosongkan”

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Titanium Dioksida

Titanium dioksida (TiO_2) adalah semikonduktor tipe-n yang banyak digunakan pada berbagai jenis aplikasi. Antara lain pada sel surya (Gratzel, 2003; Pandey dan Samadar, 2006), fotokatalis, sensor biologis dan kimia (Kolmakov dan Moskovits, 2004), produk kesehatan hingga pigmentasi cat (Timuda, 2010). Bahan semikonduktor ini memiliki sifat tidak beracun, *biocompatible*, tersedia dalam bentuk yang banyak, serta biaya pembuatannya yang relatif rendah. Titanium dioksida memiliki fotoaktivitas dan stabilitas kimia yang tinggi serta tahan terhadap fotokorosi dalam semua kondisi larutan kecuali pada larutan yang sangat asam atau mengandung fluoride (Purnama, 2013).

Kelebihan semikonduktor titanium dioksida adalah tidak beracun, tersedia secara luas dan biaya proses pembuatannya cukup rendah (Grätzel, 2003). Sehingga titanium dioksida digunakan dalam berbagai aplikasi. Antara lain sebagai fotokatalis contohnya adalah *self cleaning*, sebagai sel surya untuk menghasilkan energi listrik, sebagai sensor biologi dan kimia, sebagai pengendalian korosi dengan menggunakan metode pelapisan, sebagai pigmen putih untuk cat atau produk kosmetik, sebagai pelapis optik, sebagai campuran keramik dan sebagai piranti elektrik (Diebold, 2003), sebagai campuran pasta gigi, sebagai lotions kulit, sebagai kapasitor dan pewarna makanan (Bryanvand, dkk., 2013).

Titanium dioksida digunakan pada sel surya jenis baru atau yang lebih dikenal dengan DSSC (*Dye Sensitized Solar Cell*). Pada sel surya jenis ini penyerapan foton dari cahaya tampak dilakukan oleh bahan pewarna alami yang peka terhadap cahaya (*dye*) yang berfungsi sebagai *sensitizer*. Dengan adanya *sensitizer* maka memungkinkan untuk terjadi transfer elektron ke material semikonduktor TiO_2 . Material semikonduktor TiO_2 harus mampu menyerap molekul *dye* sebanyak mungkin agar semakin banyak elektron yang bisa diterima. Dengan demikian TiO_2 harus

memenuhi beberapa kriteria antara lain ukuran partikel dalam skala nanometer dan memiliki morfologi yang berpori agar molekul *dye* bisa terserap ke permukaan partikel TiO_2 . Dengan luas permukaan partikel yang besar, memungkinkan untuk terjadinya penyerapan molekul *dye* yang lebih banyak (Timuda, 2010)

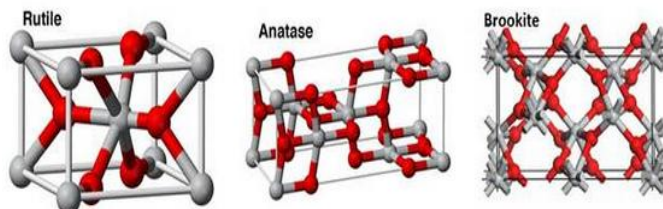
Untuk mendapatkan Titanium dioksida bisa dilakukan dengan menggunakan proses sintesis. Ada beberapa metode sintesis yang bisa digunakan. Diantaranya yaitu metode sintesis *hydrothermal* (Zhang, dkk., 2003), metode *co-precipitation*, metode sol gel (Wu, dkk., 2008), metode sonokimia (Timuda, 2010), dan metode *solvothermal* (Kim, dkk., 2005).

2.1.1 Struktur kristal TiO_2

Struktur kristal TiO_2 dibagi menjadi tiga fase yaitu rutile, anatase, dan brookite. Anatase memiliki struktur tetragonal dengan densitas sebesar 3830 kg/m^3 . Rutile memiliki struktur tetragonal dengan densitas sebesar 4240 kg/m^3 , sedangkan brookite memiliki struktur orthorhombic dengan densitas sebesar 4170 kg/m^3 (Diebold, 2003).

Pembentukan ketiga fase tersebut bergantung pada jenis oktahedral kompleks penyusunnya, sesuai dengan tingkat keasaman dan konsentrasi Cl^- dalam larutan. Fase TiO_2 anatase lebih fotoaktif dibandingkan dengan fase rutile, hal ini dikarenakan luas permukaan anatase lebih besar dari pada rutile sehingga sisi aktif anatase lebih besar. Sedangkan fase brookite merupakan fase yang paling tidak stabil (Narayan, 2011). Dari ketiga fase anatase, rutile dan brookite, rutile adalah fase yang paling stabil. Fase rutile merupakan fase hasil sintesis mineral *ilmenite* dengan proses becher. Pada proses tersebut, oksida besi yang terkandung dalam *ilmenite* dipisahkan dengan bantuan gas sulfat pada temperatur yang tinggi, sehingga menghasilkan struktur rutile dengan kemurnian 91-93% (Dewan, 2010). Sedangkan anatase dan brookite merupakan fase metastabil *polymorph*. Kedua fase, anatase dan brookite dapat menjadi rutile saat mencapai suhu diatas 700°C , dalam keadaan murni, tidak ada

aditif yang ditambahkan. Beberapa penelitian menyatakan bahwa pada suhu 500°C, anatase sudah bisa bertransformasi menjadi rutile dengan adanya perlakuan panas. Anatase stabil pada ukuran partikel kurang dari 4,9 nm, rutile stabil pada ukuran partikel lebih dari 30 nm, sedangkan brookite stabil pada ukuran partikel 4,9 nm -30 nm (Zhu, 2005).



Gambar 2.1 Struktur kristal rutile, anatase, dan brookite (Woodley, 2009)

Pada Gambar 2.1 menunjukkan struktur kristal yang berbeda dari anatase, rutile dan brookite. Atom titanium ditunjukkan dengan warna abu-abu, sementara atom oksigen ditunjukkan dengan warna merah. Pada struktur rutile setiap oktahedron dikelilingi oleh sepuluh oktahedron tetangga, sedangkan anatase setiap oktahedronnya hanya dikelilingi oleh delapan oktahedron tetangga. Tabel 2.1 merupakan parameter kisi dari ketiga struktur kristal Titanium dioksida.

Tabel 2.1 Parameter Kisi Kristal Anatase, Rutile dan Brookite (ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html).

	Rutile	Anatase	Brookite
Bentuk Kristal	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic
a(Å)	4.5845	3.7842	9.184
b(Å)	-	-	5.447
c(Å)	2.9533	9.5146	5.145

Perbedaan dari ketiga struktur TiO_2 tersebut dapat dikaitkan dengan tekanan dan proses pemanasan yang dilakukan. Pada suhu

yang lebih rendah anatase dan fase brookite lebih stabil, tetapi keduanya akan kembali ke fase rutil saat mengalami suhu tinggi (700°C untuk tahap anatase dan 750 °C untuk fase brookite)

Transformasi fase TiO_2 tergantung pada ukuran butir relatif antara anatase dan brookite. Hubungan ukuran butir brookite saat energi bebas brookite dan anatase sama besar dengan ukuran butir anatase dapat ditentukan dengan persamaan (Zhu,2005) :

$$D_c = \frac{192,55D_a}{5,67D_a + 165,01} \quad (2.1)$$

dengan :

D_c : ukuran butir brookite saat $G_b = G_a$

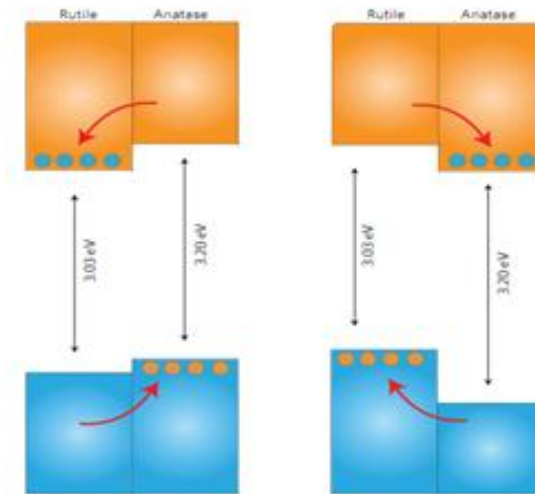
D_a : ukuran butir anatase

Jika nilai dari $D_b = D_c$, maka energi bebas brookite dan anatase sama besar sehingga brookite dan anatase akan langsung berubah menjadi rutil ketika dipanaskan.

Bentuk kristal anatase terjadi pada pemanasan TiO_2 bubuk mulai dari suhu 120°C dan mencapai sempurna pada suhu 500°C. Kristal rutil mulai terbentuk pada suhu 700°C.

2.1.2 Struktur energi TiO_2

Gambar 2.2 menunjukkan kristal rutil memiliki tegangan pita 3,03 eV pada penyerapan 413 nm dan anatase memiliki tegangan pita 3,2 eV pada penyerapan 388 nm, sehingga keduanya akan menyerap sinar ultraviolet (Scanlon, dkk., 2013). Panah warna merah pada Gambar 2.2 menunjukkan aliran elektron pada pita konduksi (pita valensi), sedangkan titik warna biru dan warna orange menggambarkan elektron dan *hole*. Anatase memiliki tegangan pita datar 0,2 eV lebih negatif dibandingkan rutil, ini menunjukkan bahwa pita konduksi anatase 0,2 eV lebih besar dibandingkan rutil.



Gambar 2.2 Mekanisme perpindahan elektron pada pita konduksi dan pita valensi untuk antarmuka (Scanlon, dkk.,2013)

Kristal rutile dapat menyerap sinar yang mendekati cahaya tampak, sehingga dapat menyerap sinar dengan jangkauan yang lebih besar. Dengan demikian, kristal rutile akan lebih baik digunakan sebagai fotokatalis. Tetapi pada kenyataannya anatase memiliki aktivitas fotokatalis yang lebih tinggi. Hal ini dikarenakan struktur energinya. Pada kedua tipe kristal anatase dan rutile tersebut memiliki kedudukan pita valensi yang sama, sehingga kekuatan oksidasi dari hole relatif sama. Sedangkan kedudukan pita konduksi untuk keduanya dekat dengan potensial reduksi oksidasi hidrogen yang menunjukkan bahwa kekuatan reduksi relatif lemah. Tetapi kedudukan pita konduksi pada anatase lebih dekat ke arah negatif dibanding rutile sehingga kekuatan reduksi anatase lebih kuat. Dengan demikian secara keseluruhan tipe kristal *anatase* memiliki aktivitas fotokatalis yang lebih besar (Muarip, 2013).

Ketiga bentuk TiO_2 memiliki nilai indeks bias yang tinggi yaitu, 2,609 untuk rutile, 2,488 untuk anatase, serta 2,583 untuk brookite (Diebold, 2003). Sifat fisik dan kimia dari ketiga struktur kristal TiO_2 akan terlihat seperti pada tabel 2.2.

Tabel 2.2 Sifat Fisik dan Kimia Struktur TiO_2 (Rodai dalam Al-Eqaby., 2012)

Properties	Rutile	Anatase	Brookite
Molecular Formula	TiO_2	TiO_2	TiO_2
Molar mass (g/mol)	79,866	-	-
Crystal System	Tetragonal	Tetragonal	Orthorombic
Energy gap (eV)	3.0	3.2	-
Color	White solid	White solid	White solid
Density (g/cm^3)	4,27	3,90	4,13
Melting point ($^\circ\text{C}$)	1855	Transformed into rutile	Transformed into rutile
Boiling point	2972		
Refractive index	2,609	2,488	2,583
Dielectric constant	110-117	48	78
Hardness	7,0-7,5	5,5-5,6	-

2.2 Prekursor Pembentuk TiO_2

Prekursor merupakan zat atau bahan kimia tertentu yang dapat digunakan sebagai bahan baku untuk melakukan sintesis dengan bahan lainnya. Beberapa kriteria yang harus dimiliki oleh prekursor antara lain, reaktif, mudah berubah menjadi zat lain, dan mudah menjadi radikal jika diberi perlakuan termal maupun akibat proses kimiawi. Prekursor yang sering digunakan untuk mensintesis TiO_2 adalah TiCl_3 , TiCl_4 , TTIP (Titanium Tetra Iso

Propoxide). Jenis prekursor titanium dioksida yang digunakan akan mempengaruhi morfologi TiO_2 yang dihasilkan, seperti luas spesifik permukaan, tingkat kristalinitas, dan ukuran kristal produk.

TiCl_3 merupakan prekursor yang paling banyak digunakan untuk mensintesis TiO_2 . Sifat fisika dan kimia dari prekursor TiCl_3 dinyatakan seperti pada Tabel 2.3

Tabel 2.3 Sifat Fisika dan Kimia TiCl_3 *Material Safety Data Sheet* (MSDS)

No.	Sifat	Ket.
1.	Massa atom relatif	154,225 (g/mol)
2.	Kelarutan dalam air	Larut (25°C)
3.	Densitas	1,12 g/cm ³
4.	Titik Lebur	425

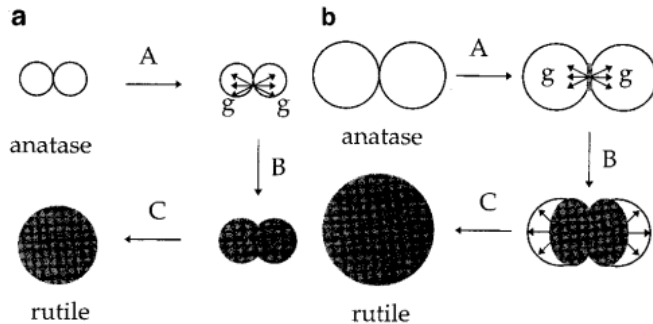
TiCl_4 merupakan senyawa atsiri (volatile), senyawa ini dapat dimurnikan dengan mudah melalui penyulingan dan kemudian dapat dioksidasi menjadi titanium dioksida murni. Senyawa ini bersifat korosif dan harus disimpan pada suhu 15°C sampai dengan 25°C. Proses sintesis titania nanopartikel dengan menggunakan TiCl_4 berdasarkan prinsip hidrolisis. Tahap awal proses adalah hidrolisis TiCl_4 sehingga menghasilkan Ti(OH)_2 dan HCl. Tahapan selanjutnya adalah perubahan Ti(OH)_2 menjadi TiO_2 . Cara lain untuk membentuk TiO_2 adalah dengan mengoksidasi TiCl_4 . Sifat fisika dan kimia dari prekursor TiCl_4 dinyatakan seperti pada Tabel 2.4

Tabel 2.4 Sifat Fisika dan Kimia TiCl_4 *Material Safety Data Sheet* (MSDS)

No.	Sifat	Ket.
1.	Massa atom relatif	189,73 (g/mol)
2.	Kelarutan dalam air	-
3.	Densitas	1,73 g/cm ³
4.	Titik Lebur	-24,1°C (-11.4°F)

2.3 Mekanisme Pertumbuhan Partikel

Mekanisme pertumbuhan partikel TiO_2 dengan menggabungkan kedua nukleasi antarmuka anatase dan rutile dapat dilihat pada Gambar 2.3



Gambar 2.3 Pertumbuhan partikel dari anatase ke rutile dengan (a) waktu yang lebih pendek (b) waktu yang lebih lama (Zhang, 1999)

Mekanisme proses dari Gambar 2.3 adalah sebagai berikut :

A. Langkah A (Nukleasi)

Nukleasi rutile dimulai ketika lapisan antarmuka antara dua partikel anatase saling bersentuhan. Jumlah rutile yang terbentuk bergantung pada jumlah partikel anatase dalam volume tertentu. Jumlah partikel anatase nukleasi (N) dalam satuan waktu, dapat dinyatakan dalam persamaan (2.2) :

$$-\frac{dN_a^*}{dt} = kN_a^2 \quad (2.2)$$

di mana k adalah konstanta kinetik terkait dengan antarmuka nukleasi.

B. Langkah B (Pengintian)

Pada setiap nukleasi, pembentukan inti yang stabil tergantung pada energi antarmuka. Ukuran kritis untuk rutile adalah pada ukuran partikel 10 nm dan fase anatase pada ukuran partikel 14 nm (Gribb dan Banfield 1997). Transformasi dapat berlangsung cepat jika ukuran partikel kritis rutile telah tercapai. Namun pertumbuhan dapat

menjadi lambat jika pada saat yang sama anatase juga tumbuh.

C. Langkah C (Pembentukan partikel rutile)

Langkah ini kelanjutan dari langkah B, yang meliputi pertumbuhan antar partikel melalui pembentukan leher (*neck*) akibat difusi permukaan. Partikel yang memiliki necking akan mengalami pengkasaran (*Coarsening*) sehingga terbentuk partikel baru yang memiliki ukuran partikel yang lebih besar.

Jika ukuran partikel anatase pada awal pertumbuhannya berukuran besar, maka akan lebih memudahkan untuk berubah menjadi *rutile*, membutuhkan energi yang besar untuk berubah dari anatase ke rutile. Partikel anatase yang besar, merupakan gaya dorong (*driving force*) transformasi dari anatase ke rutile (Renade, 2001).

2.4 Transformasi Fase TiO_2

Biasanya nanopartikel TiO_2 mempunyai fase campuran yaitu anatase dan brookite atau bisa juga tiga fase sekaligus yaitu anatase, rutile dan brookite. Transformasi TiO_2 dapat mengikuti skema di bawah ini :



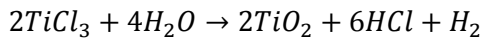
Gambar 2.4 Transformasi fase TiO_2

Berawal dari fase anatase, terdapat dua reaksi yang berkelanjutan yaitu anatase ke brookite kemudian dari brookite menjadi rutile, dan satu reaksi langsung dari anatase ke rutile. Begitu juga yang berawal dari fase brookite, juga terdapat dua reaksi yang berkelanjutan yaitu brookite ke anatase kemudian anatase ke rutile, dan satu reaksi langsung dari brookite ke rutile (Zhu, dkk., 2005). Faktor yang mempengaruhi transisi fase TiO_2 antara lain impuritas, ukuran butir, serta suasana reaksi dan kondisi sintesis.

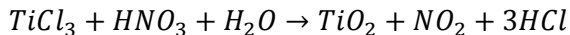
2.5 Proses Hidrolisis dan Proses Mineralisasi

Hidrolisis merupakan jenis reaksi kimia yang terjadi antara air dan senyawa lain. Selama reaksi, ikatan kimia tersebut rusak di kedua molekul, mengakibatkan molekul tersebut pecah. Molekul air (H_2O) terpecah membentuk ion hidrogen bermuatan positif (H^+) dan hidroksida bermuatan negatif (OH^-). (Yanto, 2014)

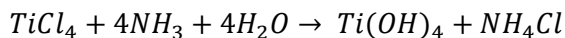
Reaksi hidrolisis pada pembentukan TiO_2 menggunakan prekursor $TiCl_3$ adalah sebagai berikut.



$TiCl_3$ bereaksi dengan air sehingga membentuk TiO_2 dan HCl , karena reaksi yang dihasilkan terdapat ion asam kuat, klorida (HCl), maka larutan yang dihasilkan bersifat asam. Pada proses sintesis hidrolisis dengan penambahan HNO_3 , reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut.



Sedangkan proses sintesis dengan menggunakan prekursor $TiCl_4$ dan penambahan NH_3 , reaksi kimia yang terjadi seperti dibawah ini.

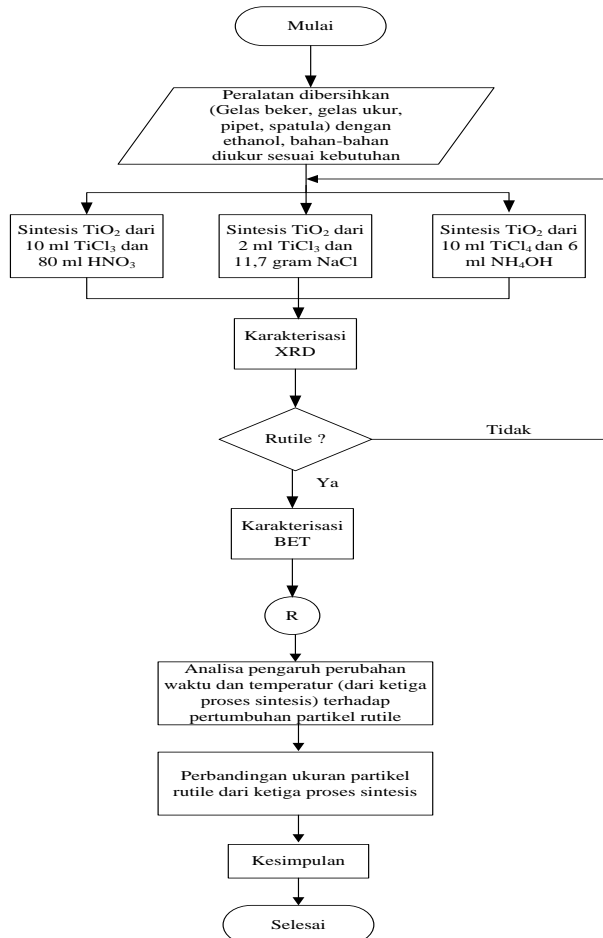


Mineralisasi merupakan proses pengendapan mineral dari media yang membawanya akibat perubahan kimia (Arifai, 2011). Mineral-mineral yang digunakan untuk sintesis beberapa diantaranya yaitu $SnCl$, NH_4Cl , $NaCl$ dan SnO_2 . Pada penelitian yang dilakukan dengan proses sintesis mineralisasi, mineral yang digunakan yaitu $NaCl$. $NaCl$ dalam sintesis ini berfungsi sebagai katalisator yang bersifat sebagai *template* (cetakan), sehingga $NaCl$ tidak ikut bereaksi.

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Diagram Alir Penelitian

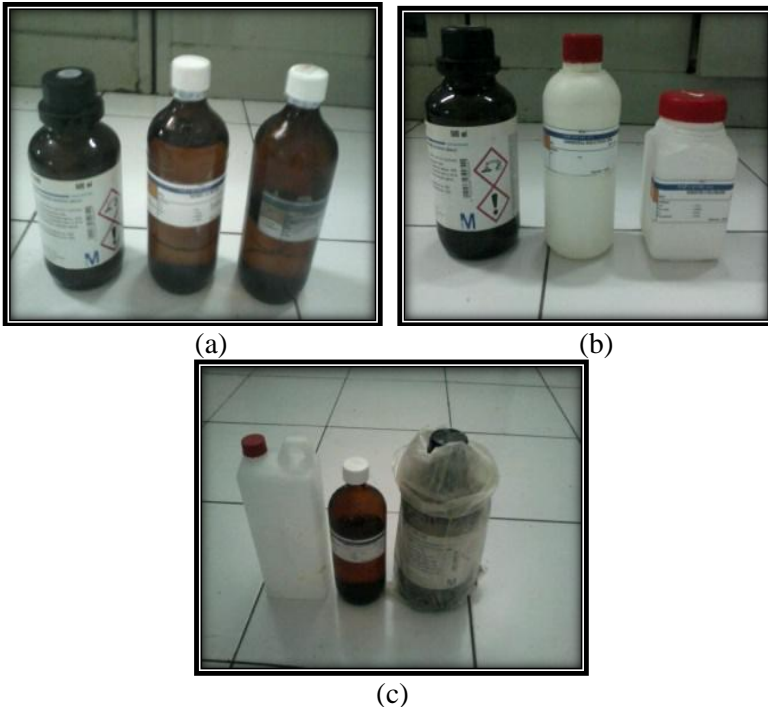
Secara umum tahapan penelitian tugas akhir ini dapat digambarkan dalam diagram gambar 3.1.



Gambar 3.1 Skema diagram alir penelitian

3.2 Persiapan Alat dan Bahan

Bahan yang diperlukan untuk sintesis TiO_2 rutile (ditunjukkan pada gambar 3.2) adalah *titanium trichloride* (TiCl_3 ; 7,8 M), *titanium tetrachloride* (TiCl_4), *Nitric Acid* (HNO_3), *hydrochloric acid* (HCl ; 37%), *sodium chloride* (NaCl ; SAP, 99,7%), *ammonia* (NH_4OH ; 10%), *ammonia* (NH_4OH ; 25%), etanol 96%, *aquades*, *demineralized water* (DM water) dan air es *demineralized water* (DM water).



Gambar 3.2 Bahan untuk sintesis (a) prekursor TiCl_3 proses hidrolisis (b) prekursor TiCl_3 proses mineralisasi (c) prekursor TiCl_4

Alat yang digunakan pada penelitian tugas akhir meliputi *hot plate* Yellow MAG HS7, *magnetic stirrer*, gelas ukur 10 ml dan 100 ml, gelas beker 500 ml, pipet, spatula, mortar, *crucible* 50 ml,

oven dan furnace. Alat untuk sintesis ditunjukkan pada gambar 3.3.



Gambar 3.3 Alat untuk sintesis

3.3 Proses Sintesis TiO_2 Rutile

3.3.1 Sintesis TiO_2 rutile proses hidrolisis

Nanopartikel TiO_2 rutile disintesis menggunakan metode *co-precipitation* dengan tahapan sebagai berikut:

- Sebanyak 10 ml TiCl_3 (7,8 M) diaduk dengan 90 ml *aquades* dan 15 ml HCl 37% menggunakan *magnetic stirrer* selama 5 menit pada suhu 200°C .
- Kemudian ditambahkan *nitric acid* (HNO_3) sebanyak 40 ml dalam posisi terus diaduk. Larutan terus diberi HNO_3 hingga larutan berwarna putih dan mulai menghasilkan endapan.



Gambar 3.4 Langkah I dan II sintesis proses hidrolisis

- c. Setelah menghasilkan endapan, penambahan HNO_3 dihentikan dan larutan terus diaduk selama 5 jam.
- d. Setelah 5 jam, proses dihentikan dan larutan dibiarkan hingga mengendap.
- e. Selanjutnya endapan dan cairan HNO_3 dipisahkan, dan endapan dicuci dengan menggunakan etanol 96% dan *aquades* secara bergantian sampai tidak berbau.
- f. Kemudian endapan ditempatkan pada *crucible* dan dikalsinasi pada suhu 200°C dengan variasi waktu selama 3 jam, 4 jam dan 5 jam.
- g. Setelah TiO_2 dikalsinasi, serbuk TiO_2 dihaluskan dengan menggunakan mortar.

3.3.2 Sintesis TiO_2 rutile proses mineralisasi

Nanopartikel TiO_2 rutile disintesis menggunakan metode *co-precipitation* dengan tahapan sebagai berikut:

- a. Sebanyak 2 ml TiCl_3 (7,8 M) diaduk dengan 98 ml *aquades* dan ditambahkan larutan NaCl dari 11,7 gram NaCl 1 M dalam 188,3 ml *aquades* menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit pada suhu 45°C .
- b. Kemudian larutan dimasukkan oven pada suhu 200°C selama 5 jam.
- c. Larutan yang telah dioven, ditambahkan dengan *ammonia* (NH_4OH 10%) sebanyak 40 ml dan diaduk pada suhu 45°C sampai menghasilkan endapan.



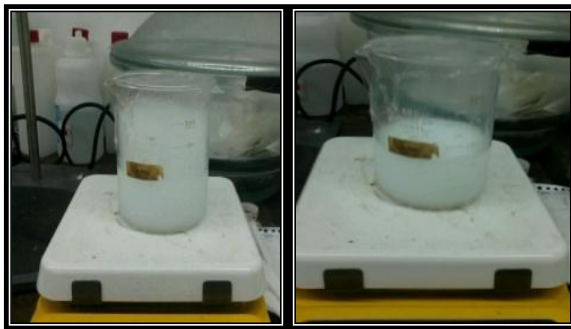
Gambar 3.5 Langkah I, II dan III sintesis proses mineralisasi

- d. Selanjutnya proses dapat dihentikan dan larutan tersebut dibiarkan hingga mengendap.
- e. Endapan yang dihasilkan, dicuci dengan menggunakan *aquades* sampai tidak berbau.
- f. Kemudian endapan ditempatkan pada *crucible* dan dikalsinasi pada suhu 300°C, 500°C, 700°C masing-masing dengan variasi waktu 2 jam, 4 jam, dan 6 jam.
- g. Setelah TiO₂ dikalsinasi, serbuk TiO₂ dihaluskan dengan menggunakan mortar.

3.3.3 Sintesis TiO₂ rutile prekursor TiCl₄

Nanopartikel TiO₂ rutile disintesis menggunakan metode *co-precipitation* dengan tahapan sebagai berikut:

- a. Sebanyak 10 ml TiCl₄ diaduk dengan 200 ml *demineralized water* (DM water) dan 6 ml NH₄OH 25% selama 30 menit sampai kabut putih dalam larutan menghilang.
- b. Selanjutnya terus diaduk selama 4 jam pada suhu 50°C sampai menghasilkan endapan



Gambar 3.6 Langkah I dan II sintesis prekursor TiCl₄

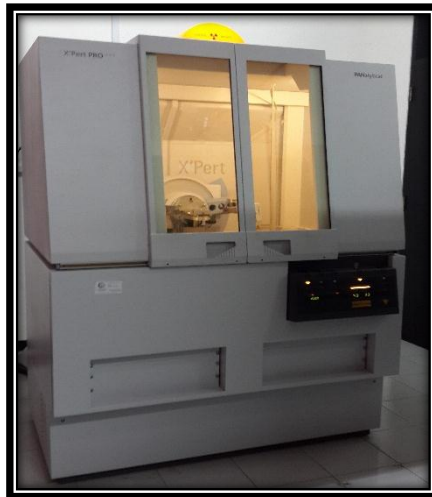
- c. Endapan dan cairan NH₄OH dipisahkan, endapan yang telah dihasilkan dicuci dengan menggunakan ethanol 96%.
- d. Kemudian endapan ditempatkan pada *crucible* untuk dikalsinasi pada suhu 800°C selama 4 jam, 6 jam dan 8 jam.

3.4 Karakterisasi TiO_2 Rutile

3.4.1 Pengujian XRD (*X-Ray Diffraction*)

X-Ray Diffraction (XRD) merupakan suatu metode yang digunakan untuk mengetahui karakterisasi dari struktur kristal suatu material dengan memanfaatkan prinsip difraksi sinar-X. Pengujian *X-Ray Diffraction* (XRD) bertujuan untuk mengidentifikasi fasa kristalin material, dalam hal ini presentasi fase dari TiO_2 rutile serta untuk mendapatkan ukuran partikel.

Pengujian *X-Ray Diffraction* (XRD) ini menggunakan alat Philips X'pert MPD (30 kV, 40 MA) yang terdapat di Laboratorium Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI ITS (seperti pada Gambar 3.10). Sudut yang digunakan dalam pengujian *X-Ray Diffraction* (XRD) ini yaitu sudut 15° sampai 70° .



Gambar 3.7 Alat XRD Philips X'pert MPD

Prinsip kerja pengujian material menggunakan XRD yaitu suatu tabung sinar X berisi katoda dapat memanaskan filamen, sehingga menghasilkan elektron. Elektron tersebut ditumbukkan pada permukaan logam (Cu) dengan kecepatan tinggi, sehingga menghasilkan sinar X. Ketika berkas sinar-X berinteraksi dengan suatu material, maka sebagian berkas akan diabsorpsi,

ditransmisikan, dan sebagian lagi dihamburkan. Berkas sinar X yang dihamburkan tersebut ada yang saling menghilangkan karena fasanya berbeda dan ada juga yang saling menguatkan karena fasanya sama. Berkas sinar X yang saling menguatkan itulah yang disebut sebagai berkas difraksi dengan memenuhi persaratan hukum bragg.

$$n \lambda = d \sin \theta \quad (3.1)$$

dengan:

n = bilangan bulat (1, 2, 3,...)

λ = panjang gelombang sinar-X yang digunakan

d = jarak antar dua bidang kisi

θ = sudut antara sinar datang dengan bidang normal

Hasil dari pengujian XRD ini menghasilkan grafik yang berupa besar intensitas terhadap sudut difraksi (2θ). Dari sudut difraksi tersebut, dapat diketahui jenis material apa saja yang terkandung didalam sample uji. Dari sudut difraksi tersebut juga dapat digunakan untuk menghitung ukuran kristal dari TiO_2 yang dihasilkan dengan menggunakan persamaan Scherrer (Sardela, 2008)

$$D = \frac{k \lambda}{\cos(\theta) FWHM} \quad (3.2)$$

dengan:

D = ukuran kristal suatu bahan (nm)

k = konstanta ($k=0,89$)

λ = panjang gelombang sinar-X ($\text{Cu K}\alpha$) bernilai 0,154 nm

$FWHM$ = *full Width Half Maximum* (dalam radian)

θ = sudut difraksi

Selain itu juga dapat dilihat puncak difraksi. Tiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X TiO_2 untuk mengetahui fase yang dihasilkan yaitu *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) 21-1272 untuk anatase, 21-1276 rutile dan 29-1360 untuk fase brookite. Sedangkan untuk menghitung fraksi

fase yang dihasilkan dari pengujian XRD dapat menggunakan persamaan berikut (Zhang dalam Zhu, 2005).

$$W_A = \frac{0,884 A_A}{0,884 A_A + A_R + 2,721 A_B} \quad (3.3)$$

$$W_R = \frac{A_R}{0,884 A_A + A_R + 2,721 A_B} \quad (3.4)$$

$$W_B = \frac{2,721 A_B}{0,884 A_A + A_R + 2,721 A_B} \quad (3.5)$$

dengan:

W_A, W_R, W_B = fraksi fase anatase, rutile, dan brookite

A_A, A_R, A_B = intensitas fase anatase (101), rutile (110) dan brookite (121)

Laju pertumbuhan partikel TiO_2 dapat diketahui dengan menggunakan persamaan Gibbs-Thomson (Coronado, 2008).

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8 \gamma D V_m^2 C_\infty}{9 R T} t \quad (3.6)$$

Nilai $\frac{8 \gamma D V_m^2 C_\infty}{9 R T}$ didefinisikan sebagai k.

dengan:

\bar{r} = jari-jari rata-rata partikel pada waktu t

\bar{r}_0 = jari-jari rata-rata partikel awal (t=0)

γ = energi permukaan pada antar muka larutan padat

D = koefisien difusi

V_m = volume molar dari bahan padat

C_∞ = kelarutan pada permukaan datar

t = waktu tahan

R = konstanta gas ideal (8,314 J/mol.K)

T = temperatur

Dengan mengetahui nilai k, maka dapat dihitung energi aktivasi yang diperlukan dengan menggunakan persamaan Arrhenius (Zhang dan Banfield, 1999).

$$\ln k = - \frac{E_a}{R T} + \ln k_0 \quad (3.7)$$

dengan:

E_a = energi aktivasi

k_0 = konstanta sifat material

R = konstanta gas umum (8,314 J/mol.K)

T = temperatur mutlak

Model Johnson Mehl Avrami (JMA) menggambarkan kinetika kristalisasi selama proses isothermal. Nukleasi dan pertumbuhan muncul pada temperatur konstan, yang disebut dengan kristalisasi isothermal. Nukleasi berlangsung secara acak disebagian besar sample. Persamaan Avrami dinyatakan dengan (Grzmil, 2004) :

$$D = at^b \quad (3.8)$$

Nilai a dan b merupakan parameter model yang bergantung pada mekanisme nukleasi dan pertumbuhan. Dari nilai b yang didapatkan, maka bisa ditentukan mekanisme pertumbuhan partikel yang terjadi pada sampel, yaitu dengan menentukan nilai n yang didapatkan dengan menggunakan persamaan (Gilbert, 2003):

$$D(t) = D_0 + kt^{1/n} \quad (3.9)$$

3.4.2 Pengujian BET (*Brunauer Emmett Teller*)

BET (*Brunauer Emmett Teller*) merupakan suatu metode yang digunakan untuk mengetahui luas permukaan, volume pori, dan diameter pori dari sampel yang diuji. Pengujian BET pada penelitian Tugas Akhir ini menggunakan alat NOVA Quantachrome Instrument Version 10.01 yang terdapat di Laboratorium Elektrokimia dan korosi, Jurusan Teknik Kimia ITS (seperti pada Gambar 3.11)



Gambar 3.8 NOVA Quantachrome Instrument Version 10.01

Pengujian BET dilakukan dengan menggunakan mekanisme adsorpsi gas nitrogen pada permukaan suatu bahan padat yang akan dikarakterisasi pada suhu didih dari gas nitrogen yang digunakan. Dengan mengukur jumlah gas yang dapat diserap oleh suatu permukaan padatan pada suhu dan tekanan tertentu.

Prinsip kerja dari pengujian ini adalah dengan terlebih dahulu melakukan persiapan sampel sebelum dianalisa, yaitu dengan melakukan degassing, untuk menghilangkan gas-gas yang terjebak. Tabung sel dikondisikan dalam keadaan vakum sebelum sampel dimasukkan ke dalam mantel pemanas. Dilakukan degassing melalui PC. Setelah degassing selesai, ditimbang berat sample sebenarnya yang telah dibersihkan. Langkah selanjutnya yaitu dialirkan gas nitrogen sebagai adsorbat pada sampel uji. Kemudian diatur kondisi analisa. Dari banyaknya volume gas nitrogen yang dapat diserap oleh suatu permukaan sampel pada suhu dan tekanan tertentu inilah yang akan dianalisa dan dapat diketahui luas permukaan, volume, dan distribusi ukuran pori (Rianto, dkk., 2007).

Waktu analisa yang dibutuhkan tergantung dari apa yang ingin didapatkan dari proses analisa BET. Jika hanya ingin mengetahui lusa permukaan, maka hanya dibutuhkan 3-5 titik isotherm sehingga proses analisa menjadi singkat. Namun jika ingin mengetahui distribusi pori, maka dibutuhkan 44 titik isotherm yang membutuhkan waktu 2-3 hari untuk satu kali analisa.

Dari hasil pengujian BET didapatkan data luas permukaan, volume pori, diameter pori serta grafik adsorpsi dan desorpsi. Dari data tersebut dapat dilakukan perhitungan ukuran partikel rata-rata BET (Tanaka dan Suganuma, 2001).

$$S = \frac{n}{\rho D_{av}} \quad (3.10)$$

dengan:

- S = luas permukaan partikel (m^2/g),
- n = partikel faktor ($n=6$),
- ρ = massa jenis TiO_2 ($4,23 \text{ g/cm}^3$)
- D_{av} = ukuran partikel rata-rata

Rasio ukuran partikel dari hasil XRD dengan ukuran partikel dari hasil BET menunjukkan rata-rata jumlah partikel utama di setiap aglomerasi. Jumlah aglomerasi dapat dicari dengan menggunakan persamaan berikut (Hsiang dan Lin, 2007)

$$AN(50) = \frac{D_{BET}^3}{D_{XRD}^3} \quad (3.11)$$

dengan:

D_{BET} = ukuran partikel dari pengujian BET

D_{XRD} = ukuran partikel dari pengujian XRD

Porositas dari lapisan semikonduktor sangat mempengaruhi performansi dari DSSC. Hal ini dikarena porositas mempengaruhi koefisien absorpsi cahaya (α) dan koefisien difusi elektron (D) sehingga akan mempengaruhi arus dan tegangan (I-V) yang dihasilkan (Ni, dkk., 2005).

Untuk mengetahui nilai porositas dari sebuah semikonduktor nanopartikel dapat menggunakan persamaan berikut (Benkstein, dkk., 2003).

$$P = \frac{V_P}{(\rho^{-1} + V_P)} \quad (3.12)$$

dengan:

V_P = Volume pori (cm^3/g)

ρ^{-1} = Invers dari massa jenis TiO_2

Untuk mengetahui besar atau kecilnya luas permukaan internal dari lapisan nanopartikel dapat menggunakan *roughness factor*. *Roughness factor* sendiri adalah total luas lapisan per luas substrat (μm). Berikut persamaan *roughness factor* (Benkstein, dkk., 2003).

$$R = \rho (1 - P)S \quad (3.13)$$

dengan:

P = Porositas (%)

ρ = Massa jenis TiO_2 (g/cm^2)

S = Luas permukaan (m^2/g)

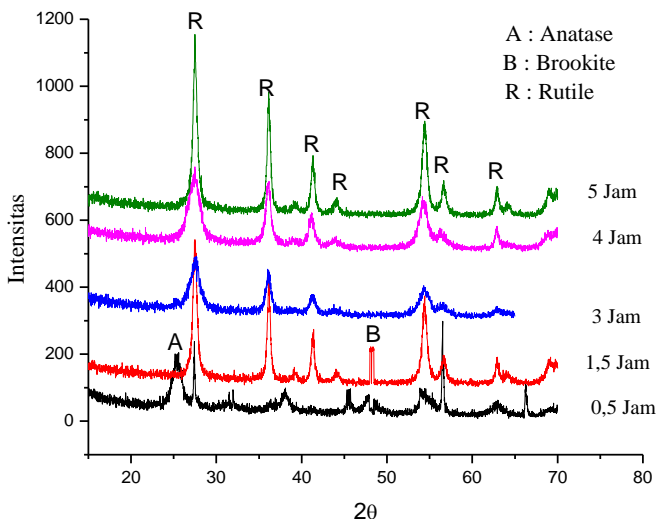
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil dan Analisa Pengujian XRD

Dari hasil pengujian XRD, didapatkan grafik dengan puncak-puncak difraksi dengan intensitas relatif tertentu sepanjang nilai 2θ . Dengan membandingkan hasil XRD dan JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) maka dapat diketahui fase yang dihasilkan. JCPDS yang digunakan yaitu JCPDS 00-021-1272 (Anatase), JCPDS 00-021-1276 (Rutile), dan JCPDS 00-029-1360 (Brookite).

4.1.1 Sintesis dengan prekursor TiCl_3 proses hidrolisis

Hasil pengujian XRD dari sintesis nanopartikel proses hidrolisis ditunjukkan oleh Gambar 4.1



Gambar 4.1 Hasil karkterisasi XRD proses hidrolisis

Gambar 4.1 menunjukkan pola difraksi sinar-X dari bahan TiO_2 yang disintesis menggunakan prekursor TiCl_3 dan katalis

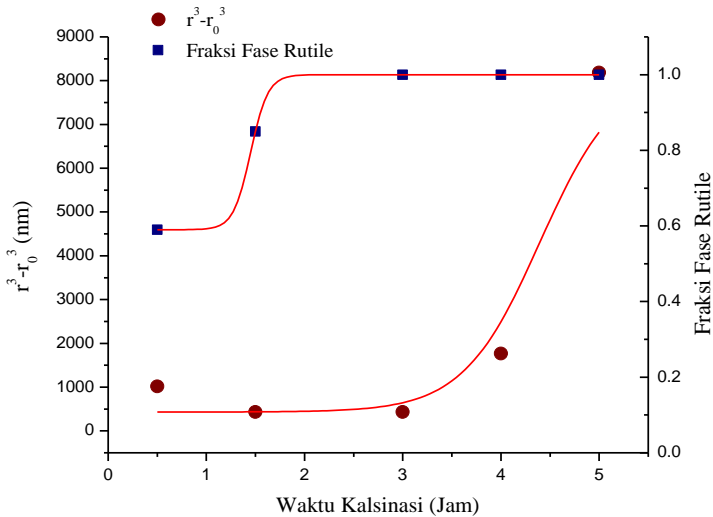
HNO₃ (asam nitrat) dengan variasi waktu kalsinasi 0,5 jam, 1,5 jam, 3 jam, 4 jam, dan 6 jam. Pada sampel dengan waktu kalsinasi 0,5 jam dan 1,5 jam mayoritas fase yang dihasilkan adalah rutile, namun masih terdapat fase anatase (110) dan brookite (121) yang cukup tinggi. Sedangkan untuk sampel dengan waktu kalsinasi 3 jam, 4 jam dan 5 jam diperoleh hasil fase rutile murni (101) tanpa adanya fase brookite (121) maupun fase anatase (110).

Kemudian dari hasil XRD juga dilakukan perhitungan ukuran kristal (diameter) dengan menggunakan persamaan *scherrer* (3.2) dan fraksi fase dari TiO₂ baik anatase, rutile maupun brookite yang dihasilkan menggunakan persamaan (3.3), (3.4), dan (3.5). Dari hasil perhitungan, diperoleh data seperti pada Tabel 4.1 berikut.

Tabel 4.1 Hasil Perhitungan Ukuran Diameter Kristal dan Fraksi Fase Proses Hidrolisis

Waktu Kalsinasi (Jam)	Fase	Ukuran Kristal (nm)	Fraksi Fase
0,5	anatase	15,4	0,41
	rutile	20,1	0,59
	brookite	-	0
1,5	anatase	-	0
	rutile	15,11	0,85
	brookite	162,04	0,15
3	anatase	-	0
	rutile	15,11	1
	brookite	-	0
4	anatase	-	0
	rutile	24,17	1
	brookite	-	0
5	anatase	-	0
	rutile	40,30	1
	brookite	-	0

Berdasarkan Tabel 4.1 dapat diketahui pengaruh waktu kalsinasi terhadap ukuran kristal rutil (jari-jari kristal) dan fraksi fase rutil yang dihasilkan seperti pada Gambar 4.2



Gambar 4.2 Kurva pengaruh waktu kalsinasi terhadap jari-jari kristal dan fraksi fase rutil yang dihasilkan pada sintesis proses hidrolisis

Gambar 4.2 dapat dilihat bahwa distribusi ukuran kristal rutil semakin meningkat dengan semakin bertambahnya waktu kalsinasi. Pada waktu kalsinasi 3 jam dan 4 jam, diperoleh jari-jari kristal sebesar 7,55 nm dan 12,08 nm. Ukuran kristal tersebut meningkat menjadi 20,15 nm ketika waktu pemanasan 5 jam. Selain mempengaruhi ukuran kristal, waktu pemanasan juga mempengaruhi fraksi fase yang dihasilkan. Berdasarkan Gambar 4.2, pada waktu kalsinasi 3 jam fraksi rutil yang dihasilkan sebesar 0,85. Sedangkan pada waktu kalsinasi 4 jam dan 5 jam fraksi fase rutil yang dihasilkan sama, yaitu 1. Sehingga dapat dikatakan pada waktu kalsinasi 4 jam dan 5 jam fase yang dihasilkan adalah fase rutil murni. Tidak ada fase lain dalam

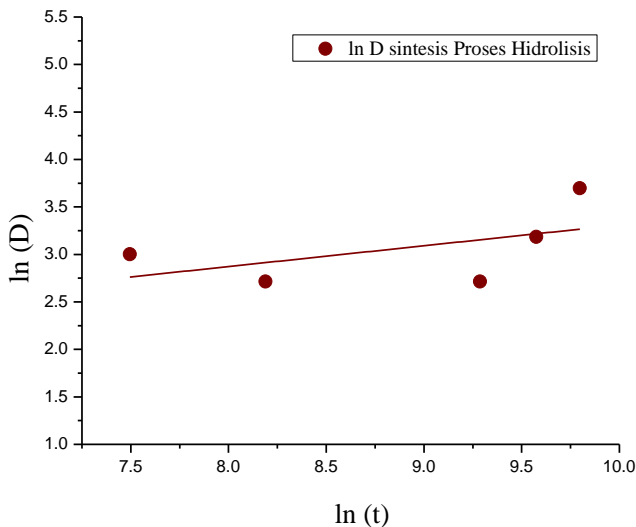
sampel tersebut. Semakin lama waktu kalsinasi, fase rutile yang dihasilkan akan semakin tinggi.

Berdasarkan nilai jari-jari rutile yang dihasilkan untuk beberapa variasi waktu kalsinasi dapat dihitung nilai k yang diperoleh dari persamaan Gibbs-Thomson (3.6). Didapatkan nilai k seperti pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Konstanta k untuk Setiap Waktu Kalsinasi

Waktu Kalsinasi (Jam)	Konstanta k
0,5	0,58
1.5	0,08
3	0,04
4	0,12
5	0,45

Hubungan antara ukuran diameter kristal dengan waktu pemanasan dalam fungsi logaritmik seperti pada Gambar 4.3.

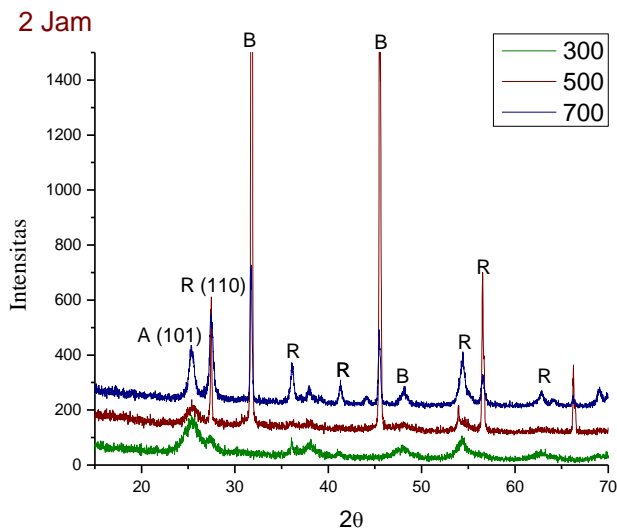


Gambar 4.3 Pengaruh waktu kalsinasi terhadap diameter kristal dalam fungsi logaritmik proses hidrolisis

Melalui grafik tersebut didapatkan persamaan (3.8). Nilai a yang didapatkan sebesar 0,9105, sedangkan nilai b yaitu sebesar 0,554. Dengan demikian dapat ditentukan batas pertumbuhan kristal yang terjadi. Mekanisme pertumbuhan kristal (n) ditentukan dengan menggunakan persamaan (3.9), dengan nilai b sebesar 0,554 didapatkan nilai n yaitu 1,8. Maka mekanisme pertumbuhan partikel terjadi secara difusi (*Parabolic Law*) pada permukaan partikel, dikarenakan nilai n yang dihasilkan ≈ 2 (Gibert, dkk., 2003).

4.1.2 Sintesis dengan prekursor TiCl_3 proses mineralisasi

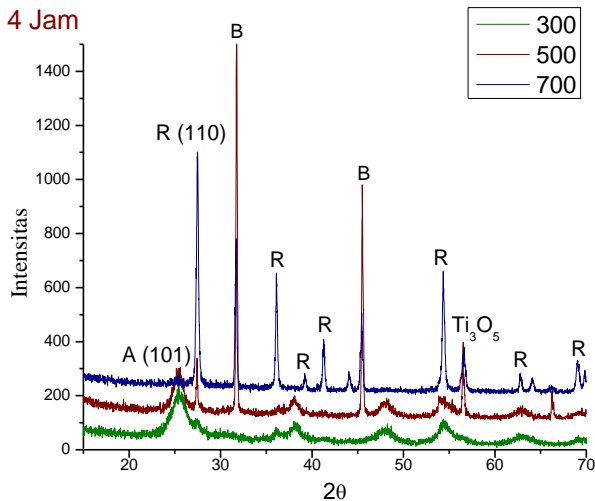
Hasil pengujian XRD untuk sintesis proses mineralisasi seperti pada Gambar 4.4, Gambar 4.5 dan Gambar 4.6.



Gambar 4.4 Hasil karakterisasi XRD proses mineralisasi dengan waktu pemanasan 2 jam

Berdasarkan Gambar 4.4, dalam waktu 2 jam pada temperatur kalsinasi 300°C menunjukkan mayoritas fase yang dihasilkan adalah fase rutile (101), serta mulai muncul fase

brookite yang masih sangat lemah dan bukan merupakan puncak utama brookite (121). Sedangkan pada temperatur kalsinasi 500°C fase rutile (101) mengalami sedikit penurunan, dan fase brookite yang dihasilkan semakin tinggi, namun bukan merupakan puncak utama brookite (121). Kemudian pada temperatur 700°C, fase rutile (101) yang dihasilkan semakin tinggi, sementara fase brookite mengalami penurunan yang sangat signifikan. Sama seperti pada temperatur 300°C dan 500°C, fase brookite yang dihasilkan bukan merupakan fase puncak utama brookite (121).

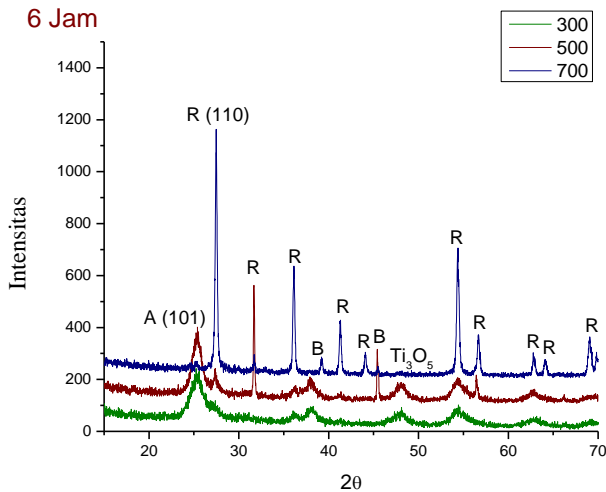


Gambar 4.5 Hasil karakterisasi XRD proses mineralisasi dengan waktu pemanasan 4 jam

Pada hasil pengujian sampel waktu kalsinasi 4 jam, Gambar 4.5 dengan temperatur kalsinasi 300°C, fase yang dihasilkan adalah fase rutile (101), serta didapatkan fase anatase (110) yang cukup tinggi. Sedangkan untuk fase brookite (121) tidak didapatkan pada sampel ini. Dengan temperatur kalsinasi 500°C juga didapatkan fase anatase (110), serta mulai muncul fase brookite yang cukup tinggi, namun bukan merupakan puncak utama brookite (121). Sementara untuk fase rutile (101)

mengalami penurunan. Selanjutnya dengan temperatur kalsinasi 700°C, fase rutile (101) mengalami peningkatan yang signifikan fase anatase (110) dan fase brookite (121) yang dihasilkan lemah. Namun mulai muncul fase baru yaitu Ti_3O_5 (anosovite) yang cukup tinggi.

Selanjutnya pada Gambar 4.6 dengan waktu pemanasan 6 jam untuk temperatur kalsinasi 300°C, didapatkan mayoritas fase rutile (101), serta muncul fase anosovite Ti_3O_5 yang lemah. Pada temperatur kalsinasi 500°C, didapatkan fase anatase (110) seperti sebelumnya, namun pada sampel ini fase rutile mengalami peningkatan dengan diikuti oleh mulai munculnya fase brookite (121). Sedangkan pada temperatur kalsinasi 700°C, fase rutile mengalami peningkatan yang tinggi pada puncak utama rutile (101) dan mayoritas fase yang dihasilkan adalah rutile.



Gambar 4.6 Hasil karakterisasi XRD proses mineralisasi dengan waktu pemanasan 6 jam

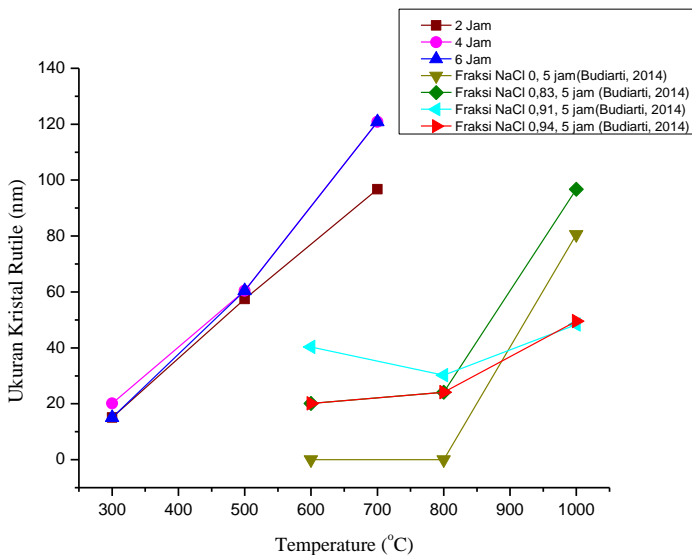
Kemudian dari hasil XRD juga dilakukan perhitungan ukuran kristal (diameter) dengan menggunakan persamaan *scherrer* (3.2) dan fraksi fase dari TiO_2 baik anatase, rutile maupun brookite yang dihasilkan menggunakan persamaan (3.3),

(3.4), dan (3.5). Dari hasil perhitungan, diperoleh data seperti pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Hasil Perhitungan Ukuran Kristal dan Fraksi Fase Proses Mineralisasi

Temp. Kalsinasi (°C)	Waktu Kalsinasi (Jam)	Fase	Ukuran Kristal (nm)	Fraksi Fase
300	2	Anatase	12,03	0,69
		Rutile	15,11	0,31
		Brookite	-	0
	4	Anatase	-	0
		Rutile	20,15	1
		Brookite	-	0
	6	Anatase	-	0
		Rutile	15,11	1
		Brookite	-	0
500	2	Anatase	40,13	0,02
		Rutile	57,46	0,17
		Brookite	100,13	0,81
	4	Anatase	15,04	0,41
		Rutile	60,44	0,59
		Brookite	-	0
	6	Anatase	30,09	0,11
		Rutile	60,44	0,89
		Brookite	-	0
700	2	Anatase	96,32	0,37
		Rutile	96,72	0,63
		Brookite	66,71	0
	4	Anatase	20,05	0,02
		Rutile	120,89	0,98
		Brookite	48,67	0
	6	Anatase	24,06	0,02
		Rutile	120,89	0,98
		Brookite	81,34	0

Berdasarkan Tabel 4.3 dapat diketahui pengaruh temperatur kalsinasi terhadap ukuran kristal rutile yang dihasilkan seperti pada Gambar 4.7. Pada waktu kalsinasi 2 jam ukuran kristal mengalami kenaikan yang signifikan dengan semakin bertambahnya temperatur kalsinasi. Pada temperatur 300°C, ukuran kristal yang dihasilkan sebesar 15,11 nm, ukuran kristal semakin besar menjadi 57,46 nm pada temperatur kalsinasi 500°C, dan pada temperatur 700°C, ukuran kristal yang dihasilkan sebesar 96,72 nm.



Gambar 4.7 Kurva pengaruh temperatur kalsinasi terhadap ukuran kristal rutile (Budiarti, 2014)

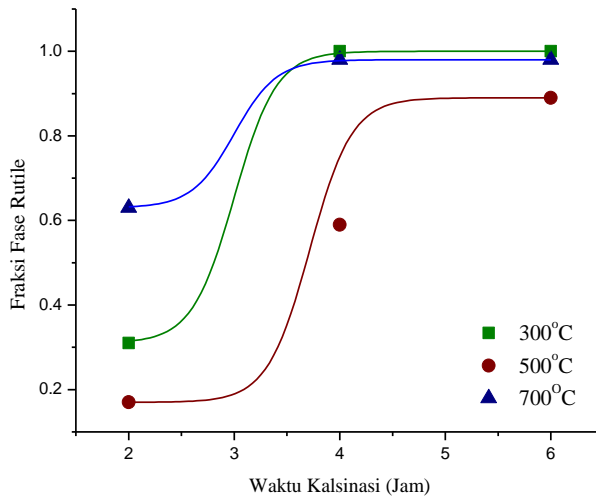
Pada kalsinasi 4 jam, temperatur kalsinasi 300°C ukuran kristal yang dihasilkan masih tergolong kecil, yaitu sekitar 20,15 nm, namun pada saat temperatur 500°C dan 700°C, ukuran kristal rutile mengalami peningkatan yang sangat signifikan yaitu sebesar 60,44 nm dan 120,89 nm. Begitu juga dengan ukuran partikel pada waktu 6 jam yang terus meningkat dari temperatur

300°C, 500°C, dan 700°C. Pada temperatur 300°C ukuran kristal sebesar 15,11 nm, meningkat menjadi 120,88 nm pada temperatur 700°C. Dengan semakin meningkatnya temperatur, maka ukuran kristal yang dihasilkan akan semakin besar.

Pada Gambar 4.7 dari hasil sintesis yang telah dilakukan melalui dua kali proses kalsinasi, dengan variasi temperatur kalsinasi akhir 300, 500, dan 700 dibandingkan dengan hasil sintesis dengan dua kali pemanasan, dengan variasi temperatur kalsinasi awal 600, 800, dan 1000 (Budiarti, 2014) menunjukkan ukuran kristal yang didapatkan pada proses sintesis dengan variasi temperatur kalsinasi diakhir yang lebih besar. Pada temperatur kalsinasi akhir 500°C, dapat menghasilkan ukuran kristal sebesar 60 nm. Sedangkan pada kalsinasi awal dengan temperatur 600°C selama 5 jam (Budiarti, 2014), ukuran kristal yang dihasilkan lebih kecil yaitu sekitar 40 nm.

Sintesis dengan dua kali proses kalsinasi dengan temperatur kalsinasi akhir yang lebih tinggi, mampu menghasilkan ukuran kristal yang lebih besar dibandingkan dengan temperatur kalsinasi di awal. Hal ini dikarenakan sebelum kalsinasi akhir, larutan NaCl ditambahkan dengan NH_4OH . Penambahan NH_4OH secara langsung dapat mendorong pertumbuhan dan meningkatkan ukuran kristal rutile pada temperatur kalsinasi dibawah 1000°C (Budiarti, 2014). Sehingga pada kalsinasi akhir didapatkan ukuran prtikel rutile yang cukup besar. Ukuran kristal rutile pada kalsinasi 2 jam, 4 jam dan 6 jam, memiliki pola distribusi yang hampir sama. Kristal anatase yang besar menjadi gaya dorong transformasi dari anatase ke rutile (Renade, 2001).

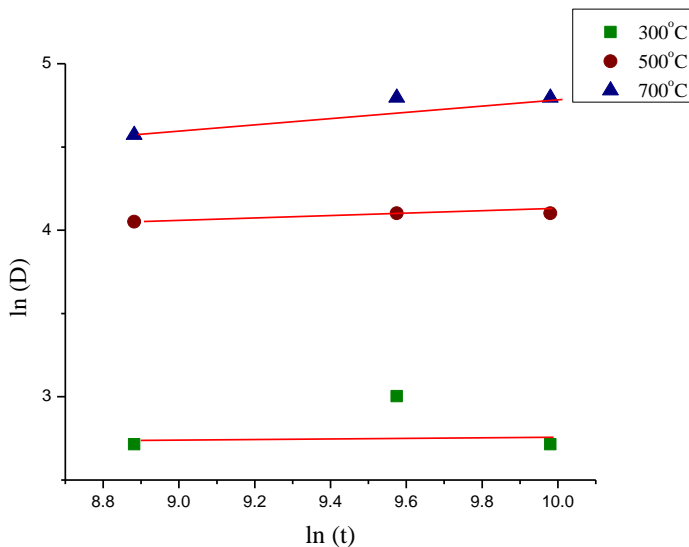
Berdasarkan ukuran kristal rutile yang diperoleh, maka dapat diketahui pengaruh waktu kalsinasi terhadap ukuran jari-jari rutile dan fraksi fase rutile yang dihasilkan, seperti pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8 Kurva pengaruh waktu kalsinasi terhadap fraksi fase rutile yang dihasilkan pada sintesis proses mineralisasi

Pada Gambar 4.8, fraksi fase rutile dengan temperatur 300°C dan 700°C, menunjukkan pola distribusi yang hampir sama untuk fraksi fase rutile yang dihasilkan. Pada temperatur 500°C, pertumbuhan rutile terhambat. Fraksi fase rutile yang dihasilkan kecil jika dibandingkan dengan fraksi fase rutile pada temperatur 300°C. Pada waktu 4 jam dan 6 jam dengan temperatur kalsinasi sebesar 300°C fraksi fase rutile yang dihasilkan 1. Sedangkan pada waktu 6 jam dengan temperatur 500°C fraksi fase rutile yang dihasilkan sebesar 0,89. Pertumbuhan partikel yang terhambat dikarenakan ruang gerak partikel terhalang oleh adanya NaCl.

Hubungan antara ukuran diameter kristal dengan waktu pemanasan dalam fungsi logaritmik seperti pada Gambar 4.9.



Gambar 4.9 Pengaruh waktu kalsinasi terhadap diameter kristal dalam fungsi logaritmik proses mineralisasi

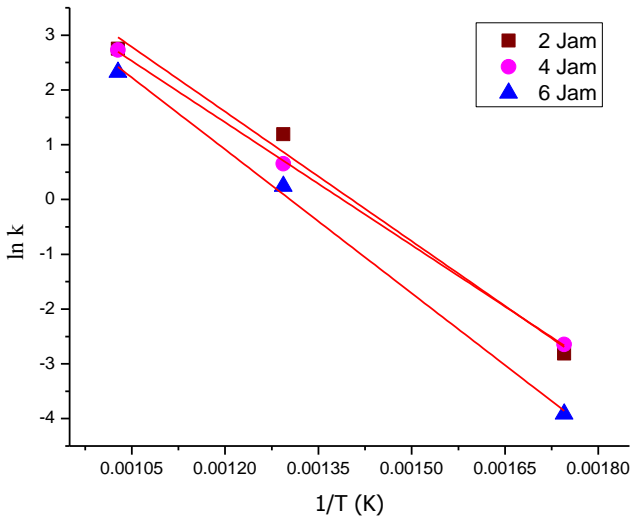
Dari Gambar 4.9 didapatkan nilai parameter a dan parameter b dari persamaan (3.8), seperti pada Tabel 4.4. Nilai a dan b merupakan parameter model pertumbuhan kristal, nilai a menunjukkan batas laju konstanta, sedangkan nilai b dapat digunakan untuk menentukan nilai n yang merupakan eksponen yang menunjukkan mekanisme pertumbuhan partikel yang terjadi dalam larutan, persamaan (3.9).

Tabel 4.4 Parameter a dan b Pertumbuhan Kristal Rutile

Temperatur Kalsinasi (°C)	Parameter a	Parameter b	n
300	1,952	0,162	6,17
500	2,165	0,113	8,85
700	1,772	0,435	2,29

Dengan menggunakan mekanisme pertumbuhan partikel (*coarsening*) *ostwald ripening*, pada temperatur 700°C nilai n yang didapatkan yaitu 2,29 ($n \approx 2$), maka pertumbuhan partikel yang terjadi yaitu secara difusi pada permukaan partikel. Sedangkan pada temperatur 300°C dan 500°C nilai n yang dihasilkan adalah sebesar 6,17 dan 8,85. Jika nilai $n > 4$, maka pertumbuhan kristal dalam larutan mengalami *interface dissolution* (larut di permukaan), yaitu adanya disolusi antarmuka partikel (Gilbert, dkk., 2003 dan Huang, dkk., 2003). Dengan nilai n yang besar ($n > 4$), pertumbuhan kristal bisa terjadi tidak melalui model kinetika *Ostwald Ripening* (OR), namun melalui model kinetika *Oriented Attachment* (OA). Dalam OA, dua nanopartikel kecil bergabung untuk membentuk partikel yang lebih besar tanpa adanya salah satu partikel yang larut. Dengan demikian, pertumbuhan melalui OA dikendalikan oleh probabilitas kontak antara nanopartikel, dalam hal ini yaitu antarmuka nukleasi transformasi fase nanokristal TiO_2 (Huang, dkk., 2003 dan Zhang, dkk., 2009).

Dari nilai diameter rutil untuk beberapa variasi temperatur kalsinasi (Tabel 4.2) dapat diketahui kinetika transformasi menjadi rutil dengan menggunakan persamaan Arrhenius. Dari persamaan Arrhenius dapat diketahui energi aktivasi yang diperlukan. Energi aktivasi merupakan energi yang dibutuhkan partikel untuk melakukan proses nukleasi sampai dengan batas maksimum pertumbuhan partikel (Zhang, 1999). Energi aktivasi ini dihitung dengan menggunakan nilai k pada persamaan Gibbs-Thomson (3.6). Nilai k tersebut diperoleh dari jari-jari partikel yang dihasilkan. Dari nilai k yang telah dihasilkan, diperoleh kurva hubungan $1/T$ dan $\ln k$ pada Gambar 4.10. Sehingga melalui *plot* kurva tersebut dapat dihitung energi aktivasi dengan menggunakan persamaan (3.7).



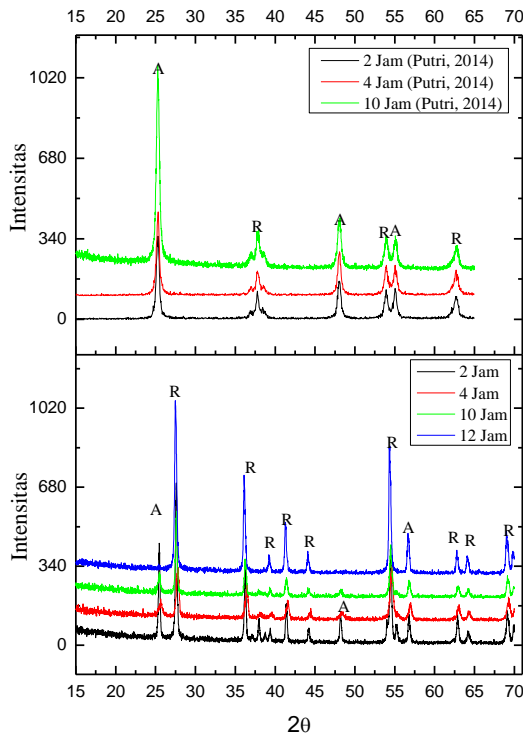
Gambar 4.10 Diagram Arrhenius (Hubungan $1/T$ dan $\ln k$) pada sintesis proses mineralisasi

Nilai energi aktivasi yang diperlukan pada sampel dengan waktu kalsinasi 2 jam adalah sebesar 65,25 kJ/mol. Sedangkan untuk sampel dengan lama waktu kalsinasi 4 jam dan 6 jam, memiliki energi aktivasi sebesar 61,78 kJ/mol dan 72,39 kJ/mol. Dengan demikian energi aktivasi paling rendah adalah pada sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam. Sehingga dapat diartikan bahwa pada sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam mengalami laju pertumbuhan yang tinggi dan ukuran butir meningkat dengan cepat. Suatu reaksi dapat berlangsung lebih cepat jika memiliki energi aktivasi yang lebih rendah (LaMer, 1954 dalam Mehranpour, 2011).

4.1.3 Sintesis dengan prekursor TiCl_4

Hasil pengujian XRD untuk sintesis dengan menggunakan prekursor TiCl_4 seperti pada Gambar 4.11. Pada Gambar 4.11, menunjukkan pola XRD untuk proses sintesis dengan prekursor TiCl_3 (Putri, 2014) dengan variasi waktu 2 jam, 4 jam dan 10 jam

dan prekursor TiCl_4 dengan variasi waktu kalsinasi 2 jam, 4 jam, 10 jam, dan 12 jam pada temperatur yang sama yaitu 800°C .



Gambar 4.11 Hasil karkterisasi XRD dengan prekursor (a) TiCl_4 dan (b) TiCl_3 (Putri, 2014)

Sintesis dengan menggunakan prekursor TiCl_3 , dengan ketiga variasi waktu kalsinasi yaitu 2 jam, 4 jam dan 10 jam menghasilkan mayoritas fase anatase (110), sementara fase rutile yang dihasilkan masih lemah, tidak diperoleh puncak utama rutile (101). Sedangkan sintesis dengan menggunakan prekursor TiCl_4 pada waktu kalsinasi selama 2 jam sudah didapatkan fase rutile dengan puncak utama rutile (101). Mayoritas fase yang dihasilkan untuk sintesis dengan prekursor TiCl_3 adalah fase rutile. Semakin lama waktu kalsinai, fase anatase yang dihasilkan melemah dan

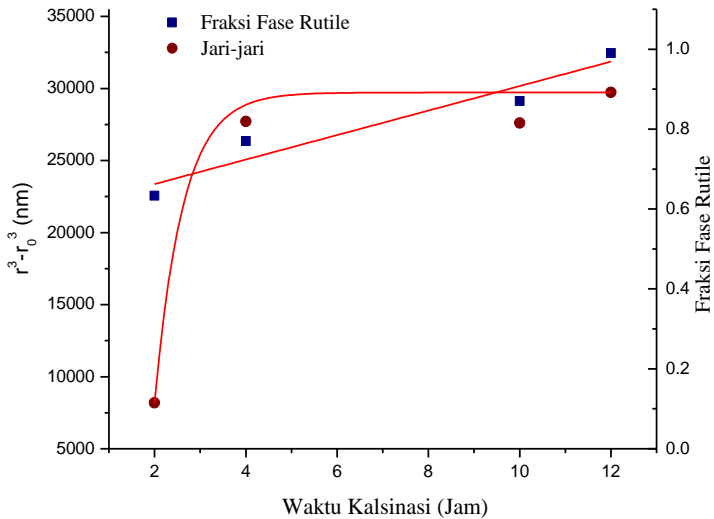
fraksi fase rutile yang dihasilkan semakin tinggi. Dengan menggunakan prekursor TiCl_4 pertumbuhan rutile yang dihasilkan lebih cepat.

Kemudian dari hasil XRD juga dapat dilakukan perhitungan untuk ukuran kristal (diameter) dengan menggunakan persamaan *scherrer* persamaan (3.2) dan dapat ditentukan fraksi fase dari TiO_2 baik anatase, rutile maupun brookite yang dihasilkan menggunakan persamaan (3.3), (3.4), dan (3.5). Dari hasil perhitungan, diperoleh data seperti pada Tabel 4.5 berikut.

Tabel 4.5 Hasil Perhitungan Ukuran Kristal dan Fraksi Fase Prekursor TiCl_4

Waktu Kalsinasi (Jam)	Fase	Ukuran Kristal (nm)	Fraksi Fase
2	Anatase	43,77	0,37
	Rutile	40,3	0,63
	Brookite	-	0
4	Anatase	-	0,23
	Rutile	60,45	0,77
	Brookite	-	0
10	Anatase	24,08	0,13
	Rutile	60,51	0,87
	Brookite	-	0
12	Anatase	48,15	0
	Rutile	61,95	0,99
	Brookite	-	0

Berdasarkan Tabel 4.5 dapat diketahui pengaruh waktu kalsinasi terhadap ukuran kristal rutile (jari-jari kristal) dan fraksi fase rutile yang dihasilkan seperti pada Gambar 4.12



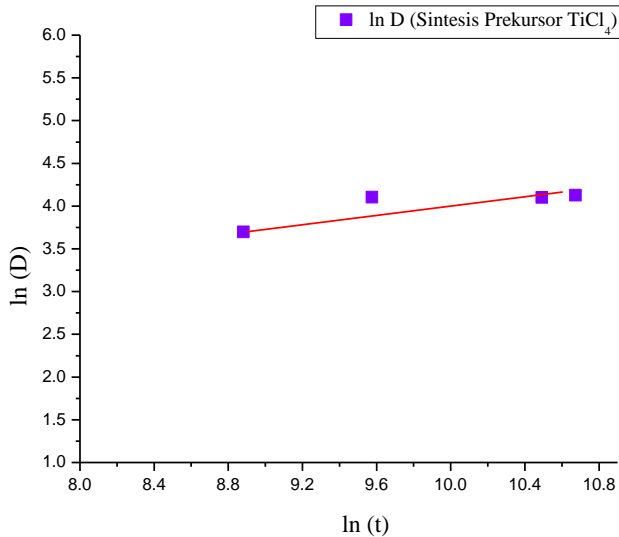
Gambar 4.12 Kurva pengaruh waktu kalsinasi terhadap jari-jari kristal dan fraksi fase rutile yang dihasilkan pada sintesis dengan prekursor TiCl_4

Pada Gambar 4.12 tersebut, terlihat peningkatan ukuran kristal terhadap waktu kalsinasi. Semakin lama waktu kalsinasi, maka ukuran kristal yang dihasilkan semakin besar, diikuti dengan meningkatnya fraksi fase rutile. Perbedaan ukuran kristal untuk waktu kalsinasi 4 jam, 10 jam, dan 12 jam tidak terlalu jauh.

Berdasarkan nilai jari-jari rutile yang dihasilkan untuk beberapa variasi waktu kalsinasi dapat dihitung nilai k yang diperoleh dari persamaan Gibbs-Thomson (3.6). Didapatkan nilai k (2 jam) sebesar 1,136, nilai k (4 jam) sebesar 1,917 dan k (10 jam) dan k (12 jam) sebesar 0,769 dan 0,688.

Hubungan antara ukuran diameter kristal dengan waktu pemanasan dalam fungsi logaritmik seperti pada Gambar 4.13. Dari grafik 4.13 didapatkan persamaan (4.1). Nilai a yang didapatkan sebesar 0,9105, sedangkan nilai b yaitu sebesar 0,554. Nilai a menunjukkan batas laju konstanta, sedangkan nilai b dapat

digunakan untuk menentukan nilai n , sesuai dengan kinetika pertumbuhan partikel pada persamaan *Ostwald Ripening* (4.2). Nilai n yang didapatkan sebesar 1,9, karena nilai $n \approx 2$, maka pertumbuhan partikel terjadi secara difusi pada permukaan partikel.



Gambar 4.13 Pengaruh waktu kalsinasi terhadap diameter kristal dalam fungsi logaritmik prekursor TiCl_4

4.2 Hasil dan Analisa Pengujian BET

4.2.1 Sintesis dengan prekursor TiCl_3 proses hidrolisis

Hasil yang diperoleh dari pengujian BET adalah luas permukaan, volume pori dan diameter pori dari sampel TiO_2 yang diujikan. Tabel 4.6 menunjukkan nilai ketiga parameter di atas untuk setiap variasi sampel dari sintesis proses hidrolisis dengan menggunakan prekursor TiCl_3 . Sedangkan untuk ukuran partikel BET didapatkan dari persamaan (3.10).

Tabel 4.6 Hasil Pengujian BET Proses Hidrolisis

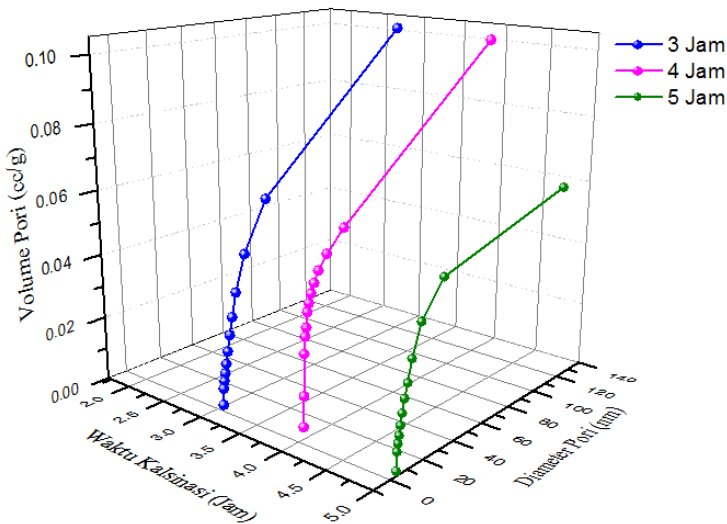
Waktu Kalsinasi (Jam)	Luas Permukaan (m²/g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori (nm)	Ukuran Partikel BET (nm)
3	26,86	0,103	3,77	52,79
4	46,85	0,101	3,27	30,28
5	24,40	0,061	3,75	58,12

Dari hasil uji BET juga bisa ditentukan nilai porositas, *roughness factor*, serta derajat aglomerasi. Nilai dari derajat aglomerasi dapat ditentukan dengan membandingkan ukuran partikel yang didapatkan dari hasil uji BET dan ukuran partikel yang didapatkan dari hasil uji XRD, dengan menggunakan persamaan (3.11). Untuk mengetahui besar atau kecilnya luas permukaan internal dari lapisan nanopartikel dapat menggunakan *roughness factor*, yang dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (3.13) yang didapatkan dari nilai porositas (3.12) dan luas permukaan. Nilai porositas, *roughness factor*, dan derajat aglomerasi dinyatakan pada Tabel 4.7.

Tabel 4.7 Nilai Roughness Factor, Porositas dan Derajat Aglomerasi (AN(50)) pada Sintesis Proses Hidrolisis

Waktu Kalsinasi (Jam)	Porositas (%)	<i>Roughness Factor</i> (per μm)	AN (50)
3	30,35	79,16	42,65
4	29,93	138,85	1,96
5	20,51	82,05	2,99

Berdasarkan Tabel 4.7 diperoleh hubungan antara diameter pori dan volume pori terhadap waktu kalsinasi, Gambar 4.14.



Gambar 4.14 Hubungan waktu kalsinasi terhadap volume pori dan diameter pori proses hidrolisis

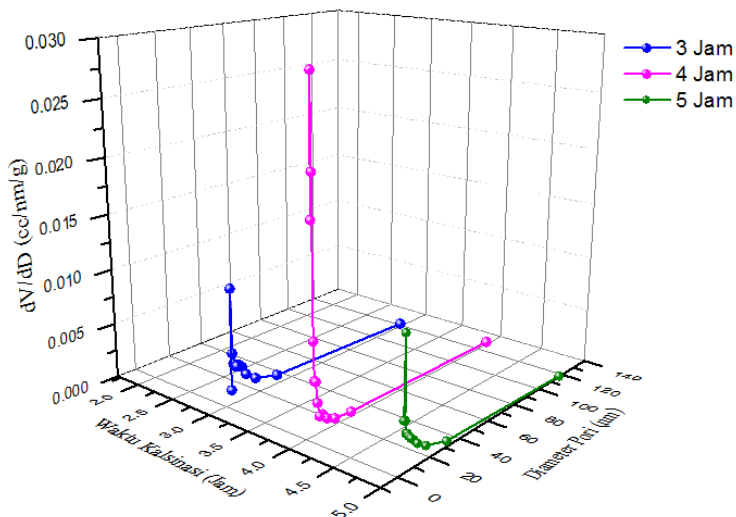
Pada Gambar 4.14 dapat dilihat bahwa volume pori mengalami penurunan dengan semakin bertambahnya waktu kalsinasi. Volume pori tertinggi pada waktu kalsinasi 3 jam, yaitu sebesar 0,103 cc/g. Sementara pada waktu 5 jam volume pori turun menjadi 0,061 cc/g. Sedangkan untuk diameter pori menunjukkan nilai yang tidak jauh berbeda dari ketiga sampel tersebut. Pada sampel dengan waktu kalsinasi 3 jam ukuran diameter pori yang didapatkan sebesar 3,77 nm. Sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam dan 5 jam menunjukkan ukuran diameter pori sebesar 3,27 nm dan 3,75 nm.

Selain itu juga dapat dibuat kurva distribusi ukuran volume pori dalam fungsi temperatur yang dinyatakan dalam dV/dD . Nilai dV/dD dinyatakan dalam Tabel 4.8

Tabel 4.8 Nilai dV/dD dan Diameter Pori dari Sintesis Proses Hidrolisis

Waktu Kalsinasi (Jam)	Diameter pori (nm)	$dV/dD _{\max}$ (cc/nm/g)	Diameter pori (nm)	$dV/dD _{\min}$ (cc/nm/g)
3	3,7698	0,0103	118,7127	0,000278
4	3,2732	0,0292	127.1257	0,000237
5	3.7544	0,0112	117.0061	0,0000783

Gambar 4.15 menunjukkan nilai dV/dD dari sintesis proses hidrolisis. Nilai $dV/dD|_{\max}$ paling tinggi didapatkan pada sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam. Sedangkan untuk sampel dengan waktu kalsinasi 3 jam dan 5 jam diperoleh nilai $dV/dD|_{\max}$ yang hampir sama.



Gambar 4.15 Nilai dV/dD terhadap perubahan diameter pori sintesis proses hidrolisis

4.2.2 Sintesis dengan prekursor TiCl_3 proses mineralisasi

Hasil yang diperoleh dari pengujian BET adalah luas permukaan, volume pori dan diameter pori dari sampel TiO_2 yang diujikan. Tabel 4.9 menunjukkan nilai ketiga parameter di atas untuk setiap variasi sampel dari sintesis proses mineralisasi dengan menggunakan prekursor TiCl_3 . Sedangkan untuk ukuran partikel BET didapatkan dari persamaan (3.10).

Tabel 4.9 Hasil Pengujian BET Proses Mineralisasi

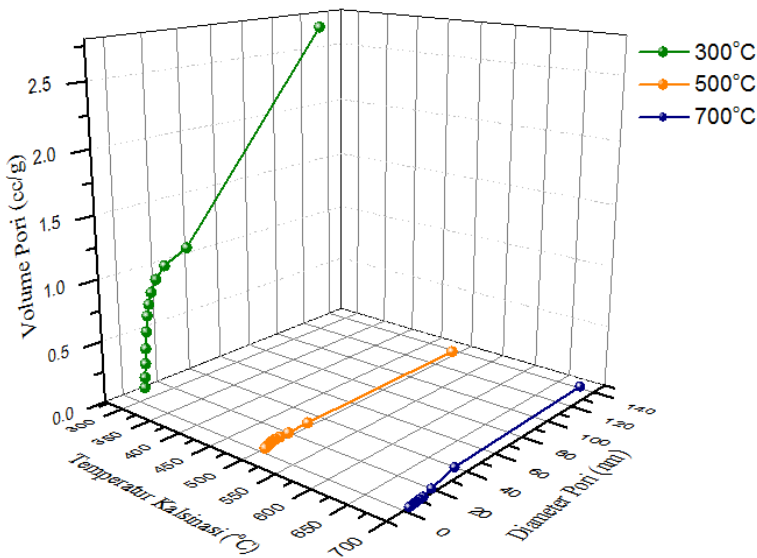
Waktu Kalsinasi (Jam)	Temp. Kalsinasi ($^{\circ}\text{C}$)	Luas Permukaan (m^2/g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori (nm)	Ukuran Partikel BET (nm)
2	300	770,52	2,70	3,41	1,83
	500	50,74	0,13	6,54	27,96
	700	29,26	0,12	7,04	48,48
4	300	20,72	0,12	17,07	63,57
	500	4,55	0,01	3,32	311,40
	700	1,22	0,01	3,33	1165,52
6	300	55,94	0,40	6,07	25,36
	500	22,31	0,04	5,67	63,57
	700	8,31	0,01	3,06	170,77

Selain dari beberapa parameter di atas, dari hasil uji BET juga bisa ditentukan nilai porositas, *roughness factor*, serta derajat aglomerasi. Nilai dari derajat aglomerasi dihitung dengan menggunakan persamaan (3.11). Sedangkan untuk nilai *roughness factor* dan nilai porositas di hitung dengan menggunakan persamaan (3.12) dan persamaan (3.13). Nilai porositas, *roughness factor*, dan derajat aglomerasi dinyatakan pada Tabel 4.10. Porositas tertinggi didapatkan pada waktu kalsinasi 2 jam dengan temperatur 300°C yaitu sebesar 91,65%. Semakin tinggi temperatur kalsinasi, nilai porositas yang dihasilkan akan semakin turun.

Tabel 4.10 Nilai *Roughness Factor*, Porositas dan Derajat Aglomerasi (AN(50)) pada Sintesis Proses Mineralisasi

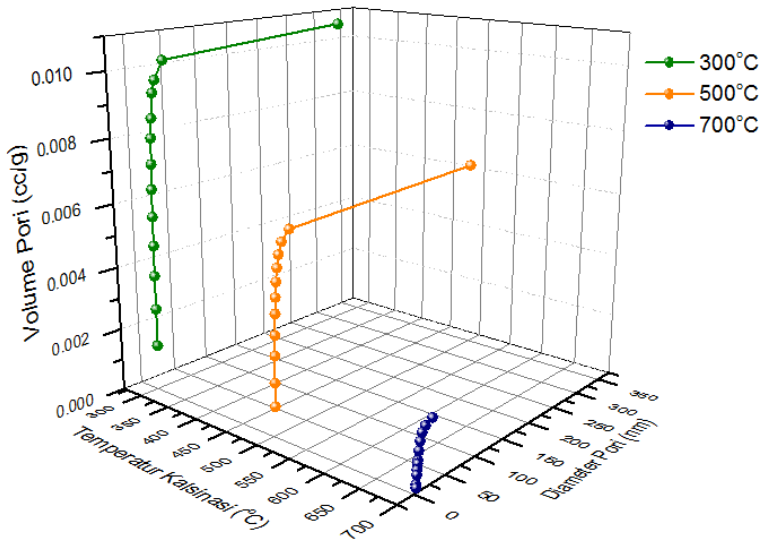
Waktu Kalsinasi (Jam)	Temp. Kalsinasi (°C)	Porositas (%)	<i>Roughness Factor</i> (per μm)	AN (50)
2	300	91,96	262,04	1,81
	500	34,59	81,63	0,06
	700	34,59	57,34	0,35
4	300	4,45	33,58	608,74
	500	2,48	18,79	136,77
	700	0,84	5,10	896,17
6	300	62,62	88,45	4,73
	500	35,48	138,47	0,10
	700	15,09	80,15	1,35

Berdasarkan Tabel 4.10 diperoleh hubungan antara diameter pori dan volume pori terhadap temperatur kalsinasi, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.16. Pada Gambar 4.16 untuk waktu kalsinasi 2 jam, volume pori mengalami penurunan dengan semakin tingginya temperatur kalsinasi. Pada temperatur kalsinasi 300°C volume pori yang didapatkan sebesar 2,704 cc/g, sedangkan pada temperatur kalsinasi 500°C dan 700°C volume pori yang dihasilkan adalah sebesar 0,042 cc/g dan 0,125 cc/g. Pada sampel dengan temperatur kalsinasi 500°C dan 700°C menunjukkan pola distribusi volume pori yang sama. Hal ini dapat dikarenakan pada temperatur tersebut volume pori sudah mencapai titik jenuh.



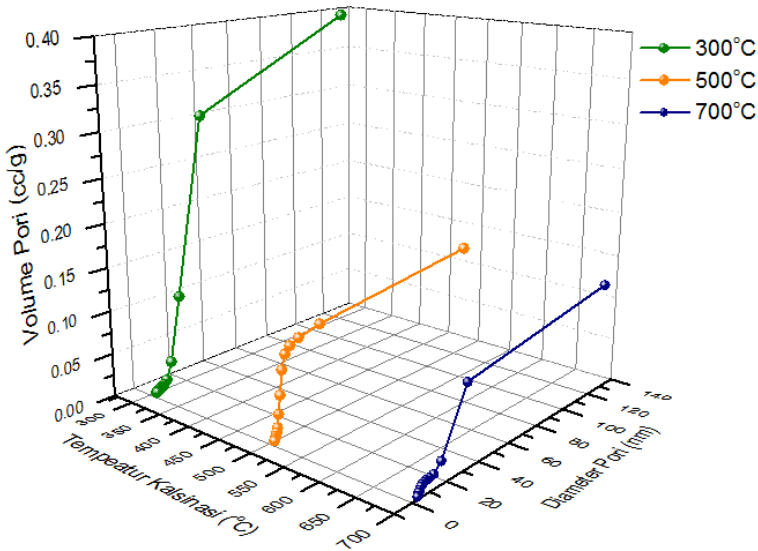
Gambar 4.16 Hubungan temperatur kalsinasi dengan volume pori dan diameter pori pada waktu kalsinasi 2 jam pada sintesis proses mineralisasi

Hubungan volume pori dan diameter pori terhadap temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 4 jam dapat dilihat pada Gambar 4.17. Pada Gambar 4.17 volume pori mengalami penurunan dengan semakin tingginya temperatur kalsinasi, sama halnya pada Gambar 4.15 sebelumnya. Volume pori mengalami penurunan dari 0,011 cc/g menjadi 0,002 cc/g. Sedangkan untuk diameter pori dari setiap temperatur kalsinasi menunjukkan nilai yang hampir sama antara ketiganya.



Gambar 4.17 Hubungan temperatur kalsinasi dengan volume pori dan diameter pori pada waktu kalsinasi 4 jam pada sintesis proses mineralisasi

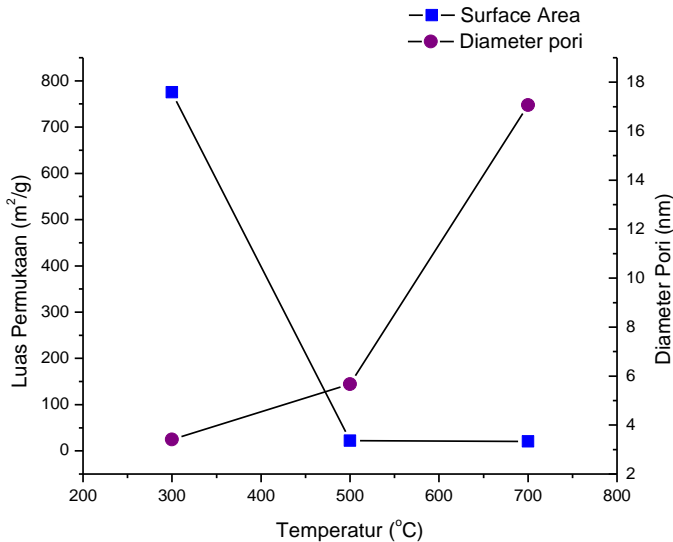
Pada sampel dengan waktu kalsinasi 6 jam juga menunjukkan keadaan yang sama, volume pori mengalami penurunan dengan semakin bertambahnya temperatur kalsinasi. Ditunjukkan seperti pada Gambar 4.18, pada temperatur 300°C, volume pori yang dihasilkan sebesar 0,396 cc/g. Pada temperatur 500°C dan 700°C, volume pori mengalami penurunan menjadi 0,130 cc/g dan 0,122 cc/g.



Gambar 4.18 Hubungan temperatur kalsinasi dengan volume pori dan diameter pori pada waktu kalsinasi 6 jam pada sintesis proses mineralisasi

Pada Gambar 4.16, Gambar 4.17 dan Gambar 4.18, dengan waktu kalsinasi 2 jam, 4 jam, dan 6 jam menunjukkan bahwa diameter pori mengalami kenaikan dengan semakin bertambahnya temperatur kalsinasi. Semakin tinggi temperatur kalsinasi, maka diameter pori yang dihasilkan juga semakin besar.

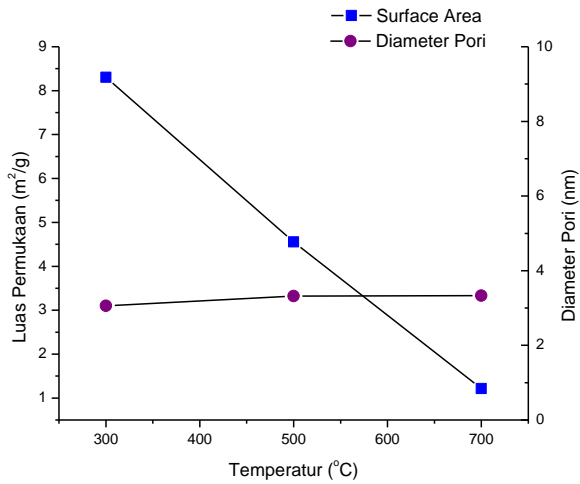
Nilai diameter pori berbanding terbalik dengan luas permukaan. Semakin tinggi temperatur kalsinasi, maka diameter pori yang dihasilkan akan semakin besar. Sedangkan luas permukaan yang dihasilkan akan semakin kecil, seperti yang dihasilkan pada Gambar 4.19 sampai dengan Gambar 4.21.



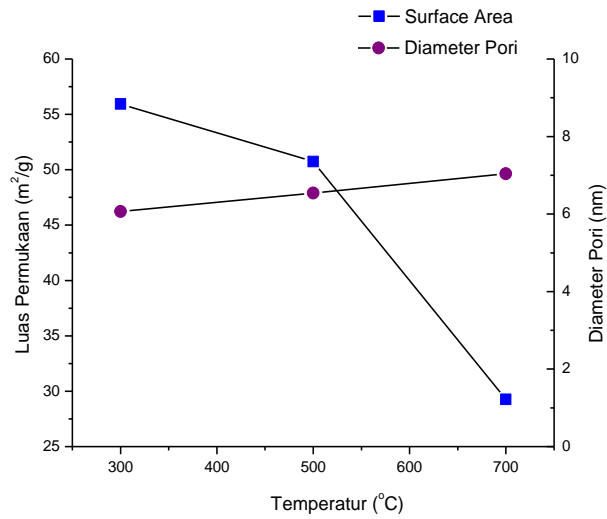
Gambar 4.19 Hubungan temperatur kalsinasi dengan luas permukaan dan diameter pori pada waktu kalsinasi 2 jam pada sintesis proses mineralisasi

Pada Gambar 4.19 untuk waktu kalsinasi 2 jam, luas permukaan mengalami penurunan yang signifikan yaitu dari 775,052 m²/g menjadi 22,314 m²/g dan 20,722 m²/g. Untuk diameter pori yang dihasilkan mengalami peningkatan dengan semakin meningkatnya temperatur kalsinasi.

Sedangkan dengan waktu kalsinasi 4 jam, luas permukaan mengalami penurunan yang tidak terlalu signifikan, berdasarkan Gambar 4.20, luas permukaan pada waktu 4 jam mengalami penurunan yang mendekati linier jika dibandingkan dengan hasil luas permukaan dari waktu kalsinasi 2 jam dan 6 jam. Diameter pori pada waktu kalsinasi 4 jam tidak menunjukkan peningkatan yang signifikan. Pada temperatur 300°C, diameter pori yang dihasilkan 3,06 nm. Mengalami peningkatan pada temperatur 500°C dan 700°C menjadi 3,322 nm dan 3,329 nm.



Gambar 4.20 Hubungan temperatur kalsinasi dengan luas permukaan dan diameter pori pada waktu kalsinasi 4 jam pada sintesis proses mineralisasi



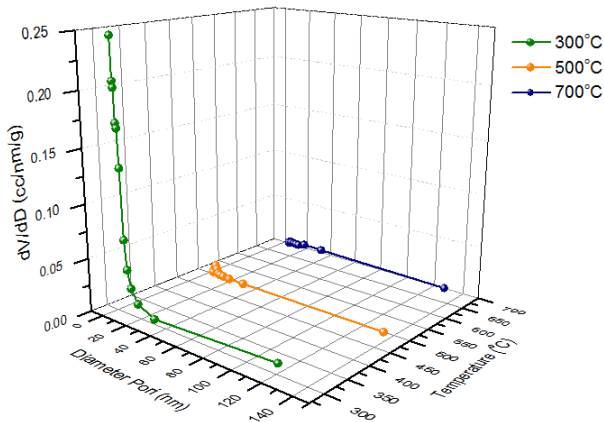
Gambar 4.21 Hubungan temperatur kalsinasi dengan luas permukaan dan diameter pori pada waktu kalsinasi 6 jam pada Sintesis Proses Mineralisasi

Pada Gambar 4.21, luas permukaan mengalami penurunan yang signifikan. Sedangkan untuk diameter pori mengalami kenaikan namun tidak begitu jauh perbedaannya. Pada temperatur 300°C memiliki diameter pori 6,066 nm, pada temperatur 500°C dan 700°C memiliki diameter pori 6,539 nm dan 7,041 nm. Selain itu dapat dibuat kurva distribusi ukuran volume pori dalam fungsi temperatur yang dinyatakan dalam dV/dD terhadap diameter pori. Nilai dV/dD dan diameter pori dinyatakan dalam Tabel 4.11

Tabel 4.11 Nilai dV/dD dan Diameter Pori dari Sintesis Proses Mineralisasi

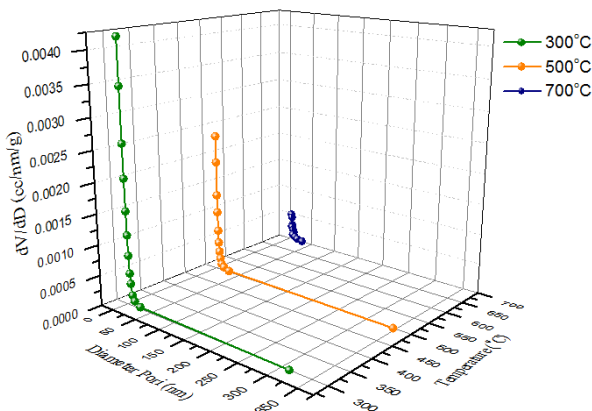
Waktu Kalsinasi (Jam)	Temp. Kalsinasi (°C)	Diameter pori (nm)	$dV/dD _{\max}$ (cc/nm/g)	Diameter pori (nm)	$dV/dD _{\min}$ (cc/nm/g)
2	300	3,4108	0,24623	30,896	0,00469
	500	5,6684	0,00959	133,202	0,0000339
	700	4,9186	0,00221	126,908	0,0002137
4	300	3,0602	0,00419	312,669	0,00000072
	500	3,322	0,00235	345,251	0,00000041
	700	3,3292	0,00048	27,899	0,00000712
6	300	18,0658	0,00998	3,3801	0
	500	6,5394	0,02221	125,988	0,000125
	700	4,9482	0,00469	9,7258	0,000203

Gambar 4.22 menunjukkan nilai dV/dD untuk sampel yang dengan waktu kalsinasi selama 2 jam.



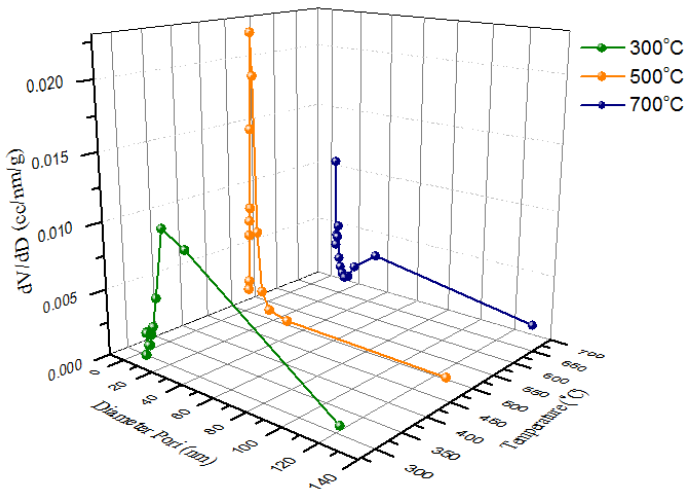
Gambar 4.22 Nilai dV/dD terhadap perubahan diameter pori dan temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 2 jam proses mineralisasi

Gambar 4.23 menunjukkan nilai dV/dD untuk sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam.



Gambar 4.23 Nilai dV/dD terhadap perubahan diameter pori dan temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 4 jam proses mineralisasi

Gambar 4.24 menunjukkan nilai dV/dD untuk sampel dengan waktu kalsinasi 6 jam.

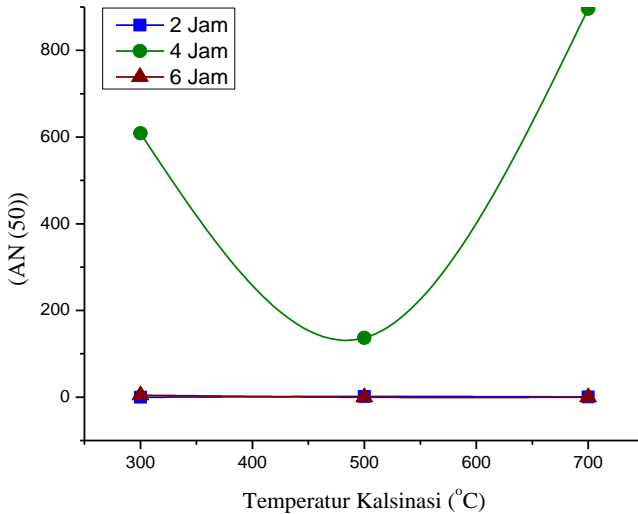


Gambar 4.24 Nilai dV/dD terhadap perubahan diameter pori dan temperatur kalsinasi pada waktu kalsinasi 6 jam proses mineralisasi

Berdasarkan pengujian sampel dengan waktu kalsinasi 2 jam, 4 jam, dan 6 jam menunjukkan perbedaan pergeseran dan nilai puncak yang signifikan. Jika dianalisa nilai puncak dV/dD terhadap temperatur kalsinasi untuk setiap waktu kalsinasi, maka nilai perubahan puncak dV/dD akan semakin kecil dengan semakin bertambahnya temperatur kalsinasi. Semakin tinggi temperatur kalsinasi, maka puncak dV/dD akan semakin kecil.

Dari hasil pengujian BET didapatkan nilai luas permukaan yang dapat digunakan untuk menghitung ukuran partikel BET. Perbandingan antara ukuran partikel BET dengan ukuran partikel XRD digunakan untuk menentukan nilai rasio aglomerasi (AN(50)), seperti pada Tabel 4.8. Nilai aglomerasi tertinggi pada sintesis dengan proses mineralisasi ini terdapat pada sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam pada temperatur 700°C, sebesar 896,168. Sedangkan nilai aglomerasi terendah didapatkan pada

sampel dengan waktu kalsinasi 2 jam pada temperatur 300°C. Perbandingan nilai aglomerasi untuk setiap waktu kalsinasi dapat dilihat pada Gambar 4.25.



Gambar 4.25 Derajat aglomerasi untuk setiap waktu pemanasan sintesis proses mineralisasi

Pada sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam memiliki nilai luas permukaan yang kecil jika dibandingkan dengan sampel dengan waktu kalsinasi 2 jam dan 6 jam. Luas permukaan yang kecil menyebabkan adanya aglomerasi kasar, sehingga ukuran partikel yang terbentuk menjadi besar (Hsiang, 2007).

4.2.3 Sintesis dengan prekursor TiCl_4

Hasil yang diperoleh dari pengujian BET adalah luas permukaan, volume pori dan diameter pori dari sampel TiO_2 yang diujikan. Tabel 4.12 menunjukkan nilai ketiga parameter di atas untuk setiap variasi sampel dari sintesis dengan menggunakan prekursor TiCl_4 . Sedangkan untuk ukuran partikel BET didapatkan dari persamaan (3.10).

Tabel 4.12 Hasil Pengujian BET Prekursor TiCl_4

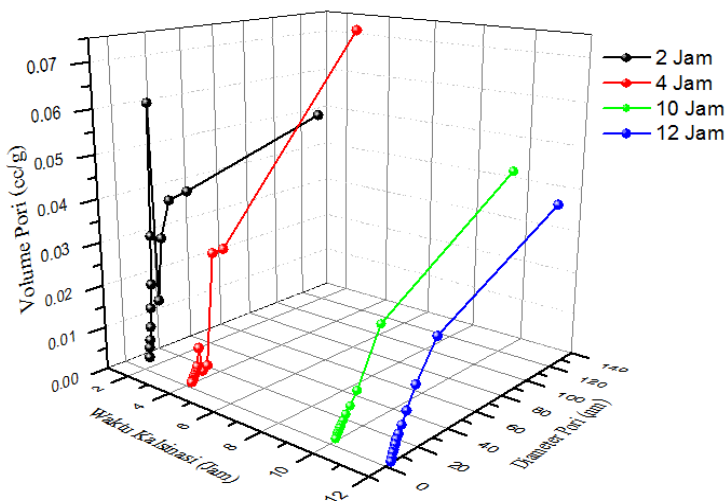
Waktu Kalsinasi (Jam)	Luas Permukaan (m^2/g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori (nm)	Ukuran Partikel BET (nm)
2	14,74	0,05	3,75	96,25
4	14,31	0,07	3,75	99,09
10	8,23	0,04	3,31	172,37
12	6,64	0,04	3,35	213,65

Dari hasil uji BET didapatkan nilai porositas, *roughness factor*, serta derajat aglomerasi dengan menggunakan persamaan (3.11), persamaan (3.12), dan persamaan (3.13). Nilai porositas, *roughness factor*, dan derajat aglomerasi dinyatakan pada Tabel 4.13

Tabel 4.13 Nilai *Roughness Factor*, Porositas dan Derajat Aglomerasi (AN(50)) Sintesis Prekursor TiCl_4

Waktu Kalsinasi (Jam)	Porositas (%)	<i>Roughness Factor</i> (per μm)	AN (50)
2	17,46	51,45	13,62
4	23,59	46,26	24,53
10	15,39	23,76	44,02
12	14,16	29,88	21,54

Berdasarkan Tabel 4.11 diperoleh hubungan antara diameter pori dan volume pori terhadap waktu kalsinasi, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.26.



Gambar 4.26 Hubungan volume pori dan diameter pori terhadap temperatur kalsinasi pada sintesis prekursor TiCl_4

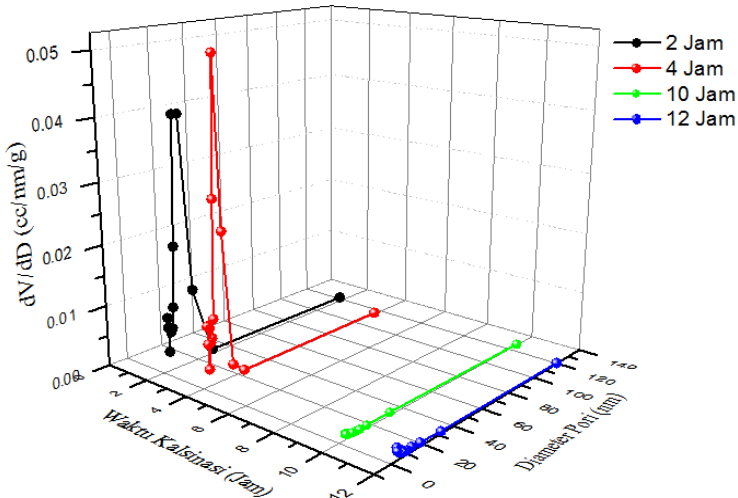
Selain itu juga dapat dibuat kurva distribusi ukuran pori dalam fungsi temperatur yang dinyatakan dalam dV/dD . Nilai dV/dD dinyatakan dalam Tabel 4.14

Tabel 4.14 Nilai dV/dD dan Diameter Pori dari Sintesis Prekursor TiCl_4

Waktu Kalsinasi (Jam)	Diameter pori (nm)	$dV/dD _{\max}$ (cc/nm/g)	Diameter pori (nm)	$dV/dD _{\min}$ (cc/nm/g)
2	9,75	0,0406	117,68	0,00068
4	9,75	0,0505	114,63	0,00025
10	3,35	0,0009	126,46	0,00013
12	3,31	0,0019	119,52	0,00011

Gambar 4.27 menunjukkan nilai dV/dD dari sintesis menggunakan prekursor TiCl_4 . Nilai dV/dD_{\max} paling tinggi didapatkan pada sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam.

Sedangkan nilai dV/dD_{\max} pada waktu kalsinasi 10 jam dan 12 jam mengalami penurunan yang signifikan.



Gambar 4.27 Nilai dV/dD terhadap perubahan diameter pori dan waktu kalsinasi pada sintesis prekursor TiCl_4

4.3 Pembahasan

Pertumbuhan TiO_2 rutile dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya yaitu temperatur kalsinasi, waktu tahan, dan pH larutan. Pada proses sintesis hidrolisis dengan penambahan HNO_3 , fase rutile murni sudah bisa ditemukan pada temperatur kalsinasi 200°C selama 3 jam sampai 5 jam. Namun ukuran kristal yang didapatkan masih sangat kecil yaitu ~ 15 nm. Penambahan HNO_3 mendorong pembentukan fase TiO_2 . Rutile TiO_2 terbentuk dalam keadaan larutan yang asam (Zhou dalam Bidaye, 2013)

Sedangkan untuk sintesis proses mineralisasi dengan menggunakan NaCl untuk katalisator yang bersifat sebagai *template*. Karena adanya *template* pada proses ini, maka proses ini dinamakan sebagai pengintian heterogen. Pada sintesis proses mineralisasi ini didapatkan 3 fase TiO_2 yaitu anatase, rutile dan brookite, serta didapatkan fase puncak untuk Ti_3O_5 . Penelitian yang dilakukan Budiarti (2014), juga didapatkan puncak Ti_3O_5

yang merupakan hasil oksidasi dari anatase dan rutile pada kondisi tertentu (Murray dan Wriedt, 1987). Penambahan NaCl pada konsentrasi pH asam didapatkan fasa rutile murni (Bae, 2009). Penambahan NaCl akan meningkatkan konsentrasi Cl⁻ yang akan mendorong pertumbuhan rutile, sehingga fraksi rutile yang dihasilkan akan meningkat dan fraksi anatase akan berkurang. Pada tahun 2010, widaryanti melakukan penelitian dengan metode yang sama pada temperatur akhir sebesar 200°C selama 6 jam, didapatkan fraksi fase rutile ~0,99 tetapi ukuran kristal yang didapatkan masih kecil yaitu ~15 nm. Pada penelitian ini didapatkan ukuran kristal paling besar pada temperatur kalsinasi 700°C selama 4 jam, yaitu sebesar ~120 nm dengan fraksi fase rutile sebesar 0,98 atau 98%. Efek *scattering* bergantung pada ukuran kristal dan indeks bias. Jari-jari ukuran kristal yang dapat digunakan secara efektif untuk DSSC berkisar antara 50-700 nm (Hore, dkk., 2005). Dengan demikian ukuran kristal ~120 nm memenuhi kriteria untuk digunakan sebagai *scattering layer* pada DSSC, yaitu sebagai penghambur cahaya kembali kelapisan aktif, sehingga akan lebih banyak cahaya yang tertangkap dalam lapisan aktif DSSC dan radiasi yang hilang akan semakin sedikit. Dengan demikian dapat meningkatkan efiseinsi dari DSSC (Huang, dkk., 2010). Beberapa penelitian yang telah dilakukan sebelumnya dengan menggunakan *scattering layer* dapat meningkatkan efisiensi DSSC dari 3,8% menjadi 6,8% (Hore, dkk., 2005). Jika ukuran partikel sebanding dengan panjang gelombang cahaya yang masuk maka terjadi *scattering mie* (Xu, dkk., 2012). Peningkatan penyerapan cahaya dalam DSSC akan semakin meningkat dengan indeks bias yang lebih tinggi, hal ini sesuai dengan persamaan *mie scattering* (Lampiran D).

Pada proses sintesis TiCl₄ dengan menggunakan NH₄OH didapatkan fase rutile murni pada temperatur 800°C selama 12 jam. Penggunaan NH₄OH ini mengakibatkan meningkatnya pH, sehingga fase yang didapatkan dalam kondisi basa. Pada proses tersebut didapatkan ukuran kristal rutile yang hampir sama untuk waktu kalsinasi 4 jam, 10 jam, dan 12 jam. Jika dibandingkan

dengan penelitian sebelumnya, Putri (2014) dengan menggunakan prekursor TiCl_3 pada temperatur kalsinasi 800°C belum didapatkan fase rutil, mayoritas fase yang didapatkan adalah anatase. Fase rutil baru diperoleh pada temperatur kalsinasi 1000°C dengan ukuran kristal ~ 55 nm. Pada sintesis TiCl_3 ini, transisi fase dari anatase ke rutil kemungkinan terjadi pada temperatur kalsinasi $800\text{-}900^\circ\text{C}$ dengan waktu kalsinasi yang lebih lama. Sedangkan untuk sintesis dengan prekursor TiCl_4 pada temperatur kalsinasi 600°C fase yang dihasilkan adalah anatase, transisi fase dari anatase ke rutil berlangsung pada temperatur $600^\circ\text{C}\text{-}700^\circ\text{C}$. Penelitian lain dengan menggunakan prekursor TiCl_4 didapatkan fase rutil pada temperatur kalsinasi 600°C dengan ukuran kristal sebesar 25 ± 2 nm (Ba-Abbad, dkk., 2013). Dengan demikian, pertumbuhan rutil lebih cepat terjadi dengan menggunakan prekursor TiCl_4 .

Hasil pengujian BET yang didapatkan berupa kurva volume gas nitrogen pada keadaan STP terhadap tekanan relative pada saat adsorpsi dan desorpsi (Lampiran A). Pada proses sintesis hidrolisis, pola kurva BET pada waktu kalsinasi 3 jam, 4 jam, dan 5 jam tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan, hampir sama antara ketiganya (Lampiran A, Gambar 1 - Gambar 3). Pola yang didapatkan mirip dengan pola kurva adsorpsi isotherm IUPAC untuk tipe V dengan pola histeresis H3. Kurva jenis ini dihasilkan dari interaksi yang rendah antara adsorben dan adsorbat. Dihasilkan dari padatan adsorben berbentuk mesopori, sesuai dengan hasil karakterisasi untuk diameter pori yang didapatkan sebesar 3-4 nm.

Kurva pengujian BET proses mineralisasi pada waktu 2 jam pada temperatur 300°C , 500°C dan 700°C (Lampiran A, Gambar 4, Gambar 5 dan Gambar 6) pola yang didapatkan hampir sama seperti pola kurva IUPAC V dengan pola histeresis H3 yang tergolong adsorben mesopori dengan ukuran pori 3-17 nm. Kurva pengujian BET dengan waktu 4 jam pada temperatur 300°C dan 500°C didapatkan kurva hampir sama dengan IUPAC I dan histeresis 4 (Lampiran A, Gambar 7 dan Gambar 8). Pada temperatur 700°C , pola yang didapatkan sama dengan IUPAC I

dan histeresis H2 (Gambar 9). Pada waktu kalsinasi 6 jam pola kurva yang didapatkan untuk semua variasi temperatur menunjukkan pola yang hampir sama dengan pola kurva IUPAC V dan histeresis H3 (Lampiran A, Gambar 10 – Gambar 12). Dihasilkan dari padatan adsorben berbentuk mesopori, hal ini sesuai dengan diameter pori yang ~ 3 nm.

Dari hasil karakterisasi BET yang didapatkan, karakterisasi menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur kalsinasi luas permukaan partikel yang terukur juga semakin kecil. Luas permukaan yang dihasilkan pada pengujian BET dari sintesis proses mineralisasi ini untuk waktu 4 jam dengan temperatur 300°C adalah 8,306, sementara pada temperatur 500°C sebesar 4,555 dan pada temperatur 700°C sebesar 1,217. Semakin tinggi temperatur kalsinasi, maka luas permukaan yang didapatkan juga semakin kecil. Karena luas permukaan yang kecil maka derajat aglomerasi yang dihasilkan juga semakin besar. Derajat aglomerasi yang dihasilkan pada proses mineralisasi 4 jam untuk masing-masing temperatur adalah sebesar 42,49 , 17,09 dan 896,1. Aglomerasi partikel terjadi karena fenomena tertariknya partikel berukuran kecil menuju partikel dengan ukuran yang lebih besar, karena ukuran partikel yang lebih besar memiliki energi yang lebih rendah. Temperatur yang tinggi meningkatkan difusi antar partikel sehingga aglomerasi menjadi besar. Luas permukaan yang kecil menyebabkan adanya aglomerasi kasar, sehingga ukuran partikel yang terbentuk menjadi besar (Hsiang, 2008).

Nilai *roughness factor* terbesar yang dihasilkan untuk sintesis proses hidrolisis yaitu $138,85\ \mu\text{m}$ didapatkan pada waktu kalsinasi 4 jam. Sedangkan untuk sintesis proses mineralisasi didapatkan nilai *roughness factor* terbesar yaitu 263,579 per μm pada temperatur 300°C selama 2 jam. Hal ini dikarenakan pada sampel tersebut memiliki luas permukaan yang paling besar. Dan untuk proses TiCl_4 nilai *roughness factor* terbesar pada waktu kalsinasi 2 jam sebesar $51,45\ \mu\text{m}$. Dari kesemua proses sintesis, nilai *roughness factor* terbesar didapatkan pada proses mineralisasi. Lapisan nanopartikel yang baik memiliki nilai

roughness factor ~ 1000 , karena pada rentang nilai tersebut lapisan nanopartikel dapat menjebak atau menjebak pewarna yang cukup agar menghasilkan absorpsi cahaya daerah UV-Vis. Dengan nilai *roughness factor* yang kecil tersebut, maka akan sulit untuk dapat mengadsorpsi cahaya (Law, dkk., 2005).

Porositas dari lapisan semikonduktor sangat mempengaruhi performansi dari DSSC. Hal ini karena porositas mempengaruhi koefisien absorpsi cahaya dan koefisien difusi elektron sehingga akan mempengaruhi arus dan tegangan (I-V) yang dihasilkan. Semakin kecil nilai porositas maka koefisien absorpsi cahaya semakin meningkat. Ketika koefisien absorpsi cahaya meningkat maka arus dan tegangan yang dihasilkan juga akan meningkat, sedangkan ketika koefisien difusi elektron meningkat maka arus yang dihasilkan akan meningkat akan tetapi tegangan yang dihasilkan akan menurun. Nilai porositas (P) yang baik digunakan untuk DSSC adalah sekitar 0,41, karena pada porositas 0,41 daya maksimum yang dihasilkan lebih besar (Ni, dkk., 2006). Jika nilai porositas melebihi 0,5, maka arus mengalami penurunan dan tegangan mengalami sedikit peningkatan. Nilai porositas yang mendekati 0,41 adalah nilai porositas dari sintesis proses mineralisasi dengan temperatur pemanasan 500°C selama 6 jam yaitu sebesar 0,35. Dengan demikian nilai porositas tersebut cukup baik jika digunakan untuk DSSC. Sedangkan untuk nilai porositas sintesis proses hidrolisis dan sintesis dari prekursor TiCl_4 didapatkan nilai porositas sebesar 0,30 dan 0,23.

Dari keseluruhan proses sintesis yang telah dilakukan, hasil sintesis TiO_2 rutil proses mineralisasi memenuhi kriteria jika digunakan untuk DSSC, baik dari ukuran partikel yang dapat digunakan sebagai *scattering layer* maupun dari nilai porositas dan *roughness factor*.

“Halaman ini memang dikosongkan”

BAB V

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil pengujian, analisa, dan pembahasan yang telah dilakukan, maka kesimpulan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

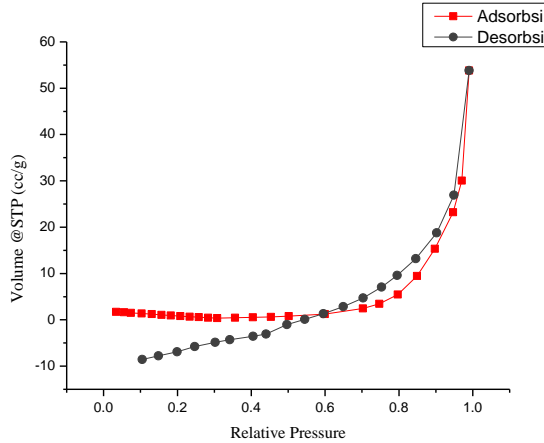
- Fase rutile murni cepat didapatkan pada konsentrasi pH asam yaitu pada proses hidrolisis dengan penambahan HNO_3 .
- Ukuran kristal terbesar didapatkan pada proses mineralisasi dengan temperatur 700°C selama 4 jam, yaitu sebesar 120,89 nm. Nilai porositas terbaik didapatkan pada proses mineralisasi yaitu sebesar 35% dan untuk nilai *roughness factor* yaitu sebesar 263,579 per μm .

“Halaman ini memang dikosongkan”

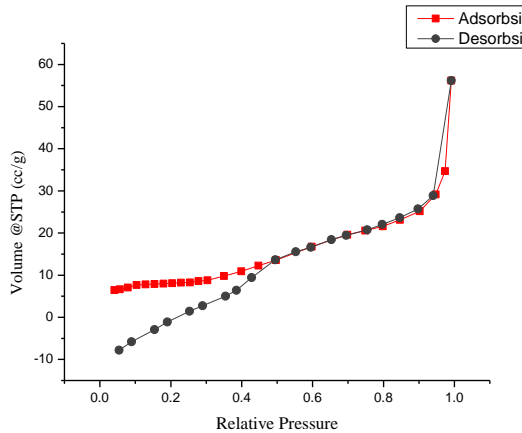
LAMPIRAN A

KURVA ADSORBSI DESORBSI HASIL PENGUJIAN BET

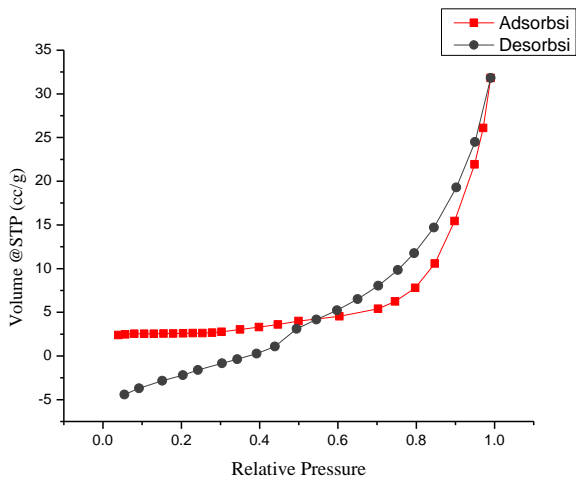
- Sintesis dari Prekursor TiCl_3 Proses Hidrolisis



Gambar 1. Kurva adsorbsi-desorbsi TiO_2 proses hidrolisis waktu kalsinasi 3 jam

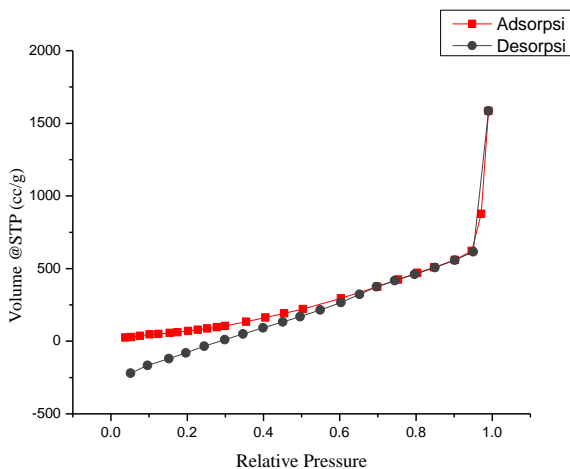


Gambar 2. Kurva adsorbsi-desorbsi TiO_2 proses hidrolisis waktu kalsinasi 4 jam

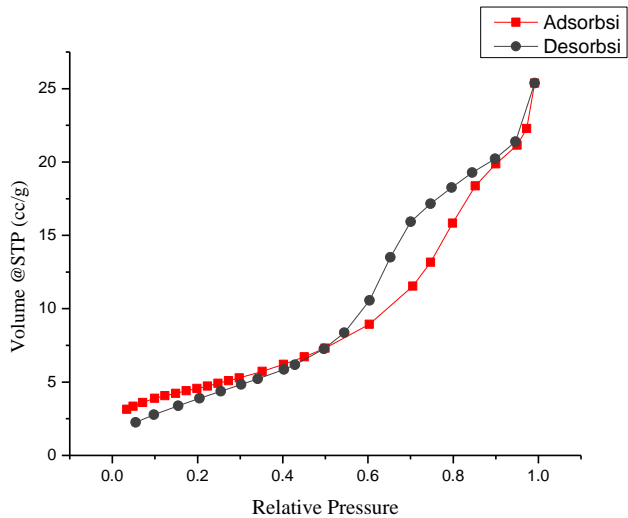


Gambar 3. Kurva adsorpsi-desorpsi TiO_2 proses hidrolisis waktu kalsinasi 5 jam

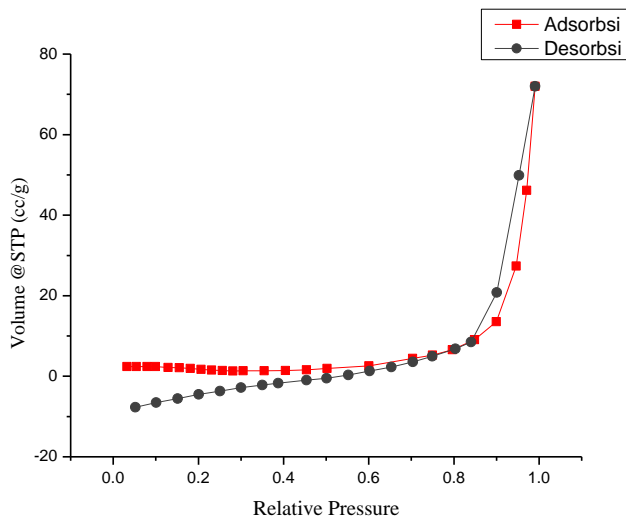
- **Sintesis dari prekursor TiCl_3 Proses Mineralisasi**



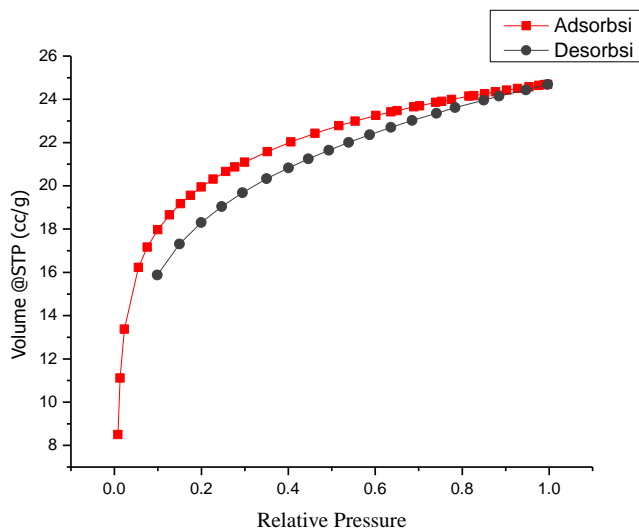
Gambar 4. Kurva adsorpsi-desorpsi TiO_2 proses mineralisasi $300^\circ\text{C} - 2$ jam



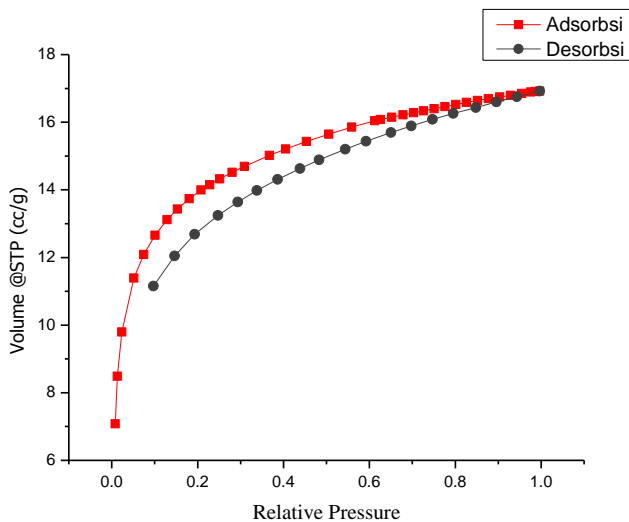
Gambar 5. Kurva adsorbsi-desorbsi TiO_2 proses mineralisasi 500°C – 2 jam



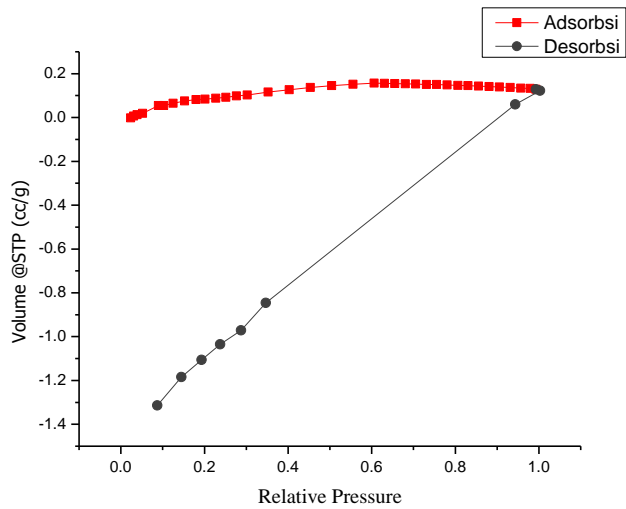
Gambar 6. Kurva adsorbsi-desorbsi TiO_2 proses mineralisasi 700°C – 2 jam



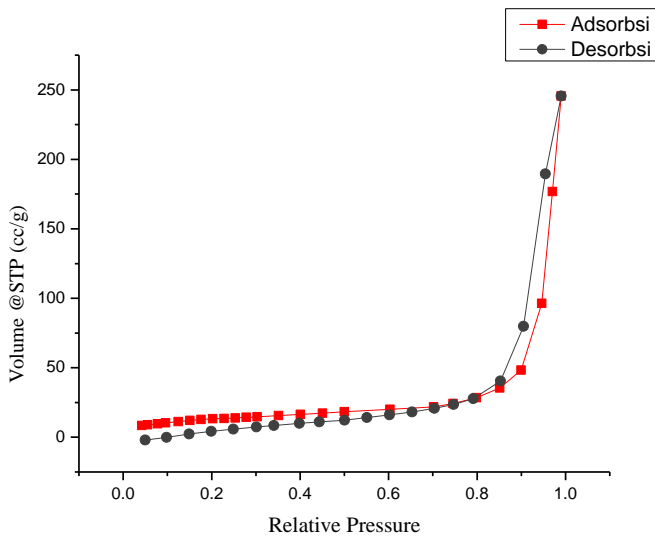
Gambar 7. Kurva adsorbsi-desorbsi TiO_2 proses mineralisasi $300^\circ\text{C} - 4$ jam



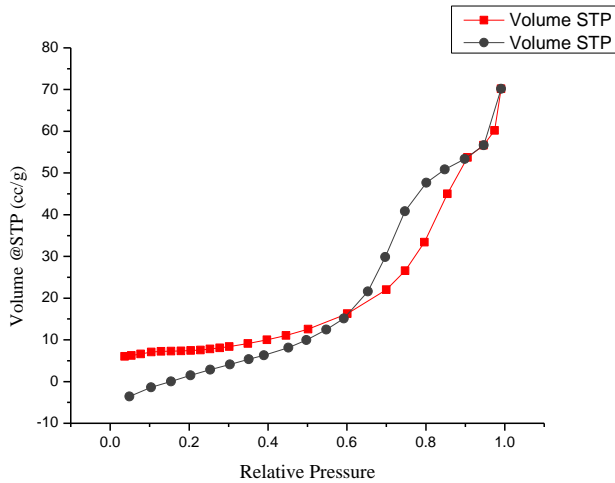
Gambar 8. Kurva adsorbsi-desorbsi TiO_2 proses mineralisasi $500^\circ\text{C} - 4$ jam



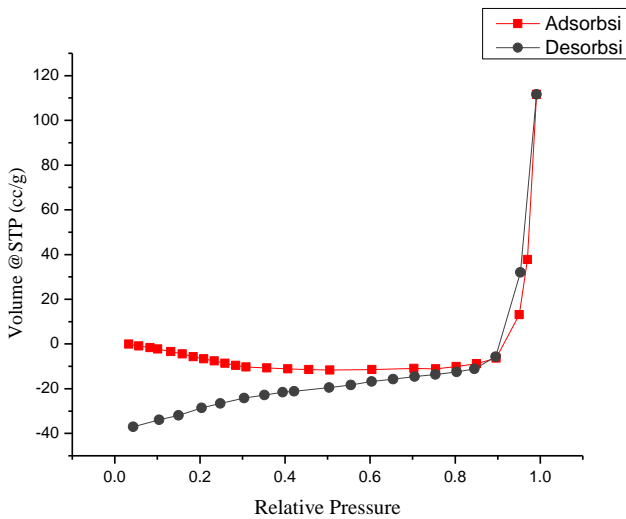
Gambar 9. Kurva adsorbsi-desorbsi TiO_2 proses mineralisasi 700°C – 4 jam



Gambar 10. Kurva adsorbsi-desorbsi TiO_2 proses mineralisasi 300°C – 6 jam

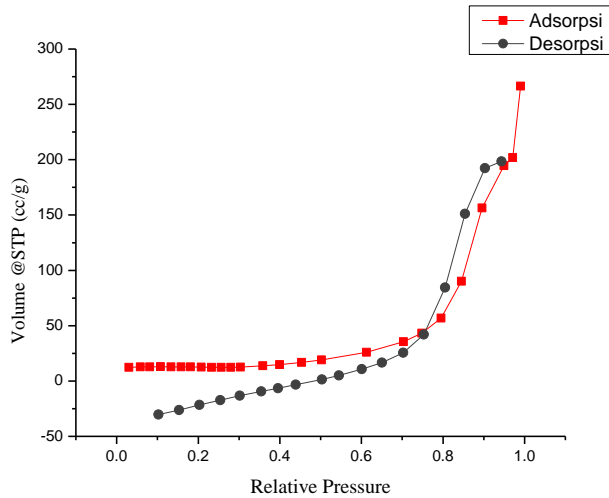


Gambar 11. Kurva adsorbsi-desorbsi TiO_2 proses mineralisasi $500^\circ\text{C} - 6 \text{ jam}$

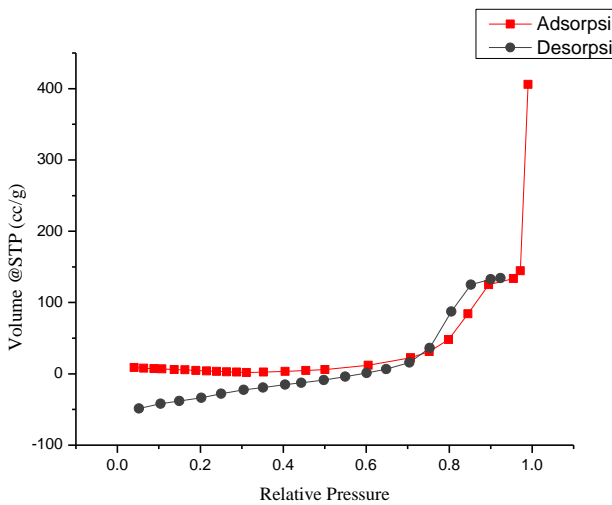


Gambar 12. Kurva adsorbsi-desorbsi TiO_2 proses mineralisasi $700^\circ\text{C} - 6 \text{ Jam}$

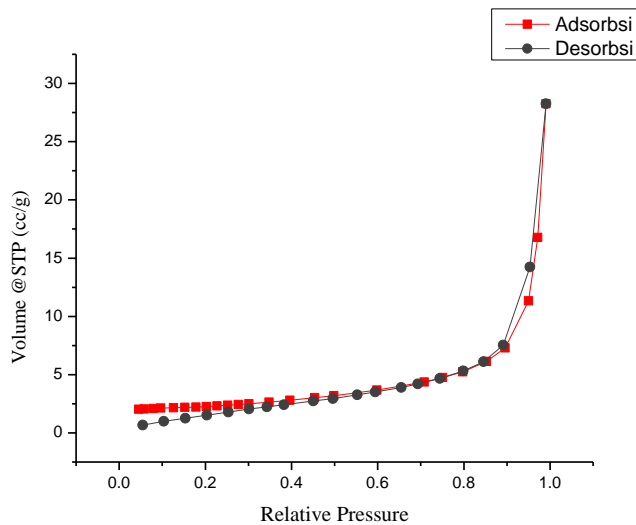
- Sintesis dari Prekursor TiCl_4



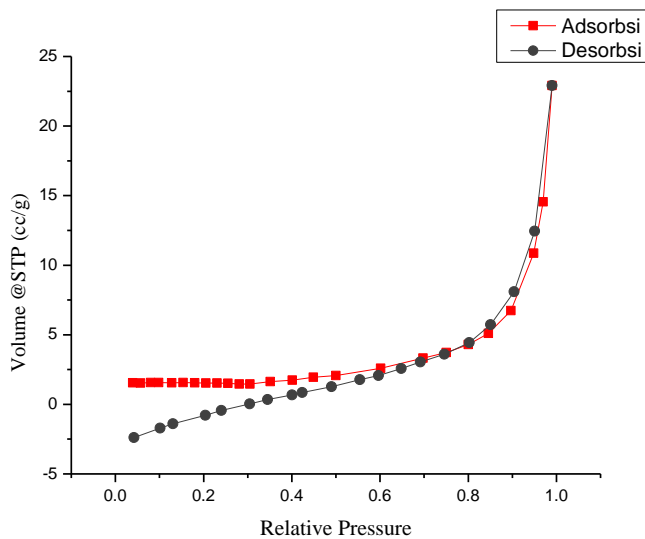
Gambar 13. Kurva adsorpsi-desorpsi TiO_2 Prekursor TiCl_4 800°C - 2 Jam



Gambar 14. Kurva adsorpsi-desorpsi TiO_2 Prekursor TiCl_4 800°C - 4 Jam



Gambar 15. Kurva adsorbsi-desorbsi TiO_2 Prekursor TiCl_4 800°C -10 Jam



Gambar 16. Kurva adsorbsi-desorbsi TiO_2 Prekursor TiCl_4 800°C -12 Jam

LAMPIRAN B

IUPAC CLASSIFICATION OF ADSORPTION ISOTHERMS

- **Classification of Adsorption Isotherms**

The IUPAC recommends a classification based on six types of isotherms these are shown in Figure 1. Types I to V were proposed by Brunauer, Deming, Deming, and Teller (Brunauer et al., 1940) and they are referred to as BDDT. Type VI was subsequently added (Gregg & Sing, 1982). There are a considerable number of borderline cases that are difficult to assign to one group rather than another.

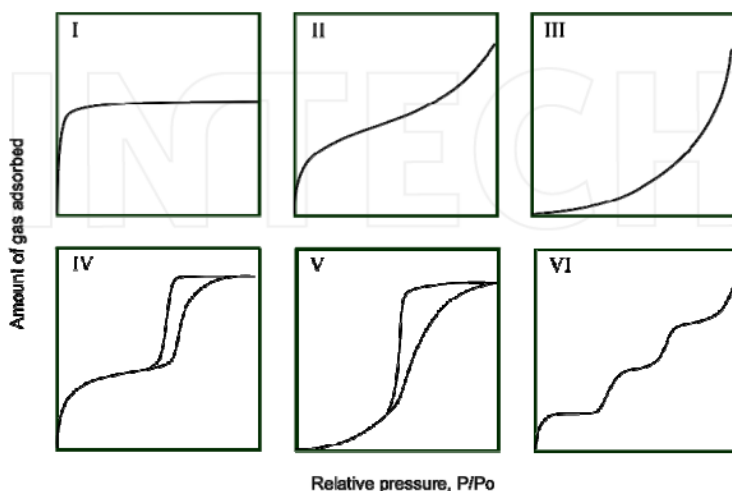


Figure 1. Types of adsorption isotherms according to IUPAC classifications.

Type I	Isotherms are characteristics of the existence of only strong interactions between the adsorbate and adsorbent, which explains the high adsorption at low relative pressure.
Type II	The isotherms of type II are generally associated to non-porous solids (Gregg & Sing, 1982). But, if the activated carbon has a wide distribution of pore widths (i.e., micropores and mesopores of different widths), the isotherm obtained can be similar to type II but with higher gas adsorption (Yates, 2003).
Type III	Isotherms types III and V are characteristics for systems where the adsorbent-adsorbate interaction is weak compared with adsorbate-adsorbate interactions.
Type IV	Type IV is an isotherm characteristic of a mesoporous solid and the hysteresis is due to capillary condensation into mesopores.
Type V	Isotherms types III and V are characteristics for systems where the adsorbent-adsorbate interaction is weak compared with adsorbate-adsorbate interactions.
Type VI	The same condition applies to type VI which is of theoretical interest but relatively rare in activated carbons.

- **Adsorption Hysteresis**

Hysteresis appearing in the multilayer range of physisorption isotherms is usually associated with capillary condensation in mesopore structures. Such hysteresis loops may exhibit a wide variety of shapes.

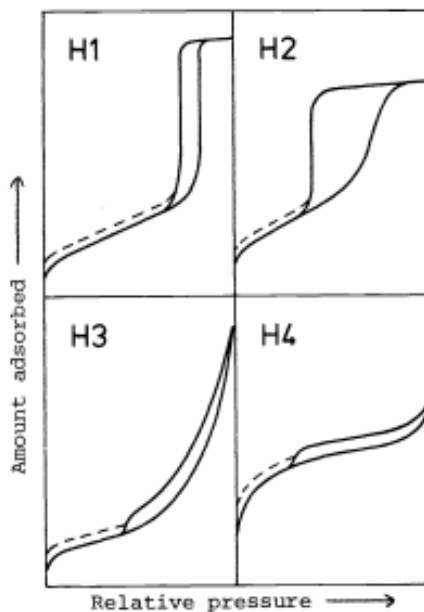


Figure 2. Types of hysteresis loops.

The shapes of hysteresis loops have often been identified with specific pore structures.

Type H1	Type H1 is often associated with porous materials known, from other evidence, to consist of agglomerates or compacts of approximately uniform spheres in fairly regular array, and hence to have narrow distributions of pore size.
Type H2	Type H2 loop is especially difficult to interpret: in the past it was attributed to a difference in mechanism between condensation and evaporation processes occurring in pores with narrow necks and wide bodies (often referred to

	as 'ink bottle' pores), but it is now recognised that this provides an over-simplified picture.
Type H3	Type H3 loop, which does not exhibit any limiting adsorption at high p/p^0 , is observed with aggregates of plate-like particles giving rise to slit-shaped pores.
Type H4	Type H4 loop appears to be associated with narrow slit-like pores, but in this case the Type I isotherm character is indicative of microporosity.

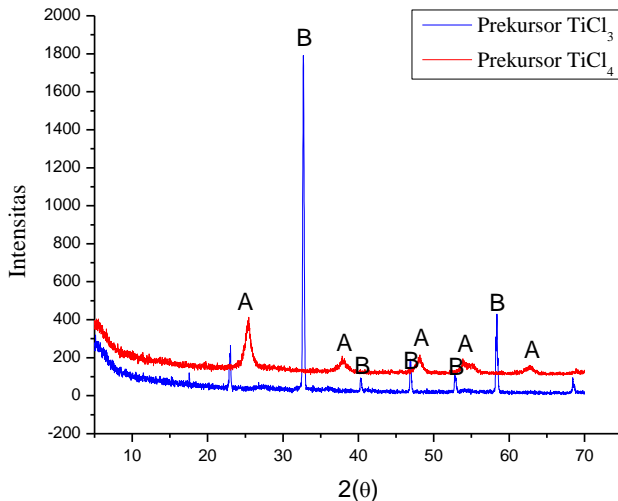
LAMPIRAN C

HASIL PENGUJIAN XRD TiO_2

- **Pengujian XRD TiO_2 dari Prekursor TiCl_3 dan TiCl_4**

Telah dilakukan pengujian XRD untuk memperoleh TiO_2 dari prekursor TiCl_3 dan prekursor TiCl_4 murni tanpa adanya penambahan zat lain.

Berdasarkan hasil pengujian XRD yang dilakukan, didapatkan grafik seperti Gambar 1.



Gambar 1. Hasil pengujian XRD prekursor TiCl_3 murni dan prekursor TiCl_4 murni

Berdasarkan grafik XRD tersebut, dengan menggunakan persamaan *scherrer* (3.2) didapatkan ukuran kristal sedangakn untuk menentukan fraksi fase yang terkandung dalam TiO_2 tersebut dengan menggunakan persamaan (3.3), persamaan (3.4) dan persamaan (3.5). Didapatkan data sebagai berikut.

Tabel 1. Ukuran kristal dan Fraksi Fase pada TiO_2 dari prekursor TiCl_3 dan prekursor TiCl_4

	Prekursor TiCl_3			Prekursor TiCl_3		
	Anatase	Rutile	Brookite	Anatase	Rutile	Brookite
Ukuran Kristal (nm)	-	-	81,55	30,1	80,56	-
Fraksi Fase	-	-	1	0,92	0,07	-

LAMPIRAN D

PERSAMAAN MIE SCATTERING

$$Q_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2)$$

$$a_n = \frac{\psi'_n(mx)\psi_n(x) - m\psi_n(mx)\psi'_n(x)}{\psi'_n(mx)\zeta_n(x) - m\psi_n(mx)\zeta'_n(x)}$$

$$b_n = \frac{m\psi'_n(mx)\psi_n(x) - \psi_n(mx)\psi'_n(x)}{m\psi'_n(mx)\zeta_n(x) - \psi_n(mx)\zeta'_n(x)}$$

$$x = \frac{2\pi r}{\lambda}$$

dengan :

a_n dan b_n = koefisien *mie*

ψ dan ζ = fungsi Ricatti – Bessel

m = indeks bias partikel

r = jari-jari partikel

λ = panjang gelombang cahaya

“Halaman ini memang dikosongkan”

Sintesis Nanopartikel TiO₂ Rutile dengan Prekursor TiCl₃ (Proses Hidrolisis dan Mineralisasi) dan Prekursor TiCl₄

Mabrurotul Uyun, Dyah Sawitri, dan Doty Dewi Risanti
Jurusan Teknik Fisika, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia
e-mail: risanti@ep.its.ac.id

Abstrak— Fase Anatase dan rutile TiO₂ biasanya digunakan sebagai Dye Sensitized Solar Cell (DSSC). Salah satu cara untuk meningkatkan efisiensi DSSC adalah dengan menambahkan lapisan hamburan. Rutile akan menghamburkan cahaya kembali ke lapisan aktif DSSC sehingga memungkinkan lebih banyak cahaya ditangkap dan karena itu akan meningkatkan efisiensi DSSC. Pada penelitian ini dilakukan sintesis menggunakan prekursor TiCl₃ untuk proses hidrolisis dengan penambahan HNO₃ dan proses mineralisasi dengan penambahan NaCl serta dilakukan sintesis menggunakan prekursor TiCl₄ dengan variasi waktu dan temperatur kalsinasi. Di antara metode sintesis yang diteliti, hasil terbaik diperoleh pada sintesis proses mineralisasi dengan ukuran kristal rutile yang besar dan nilai porositas yang baik. Proses mineralisasi pada temperatur kalsinasi 700°C dan waktu 4 jam diperoleh ukuran kristal rutile sebesar 120,89 nm. Untuk nilai porositas, mineralisasi pada temperatur 500°C selama 6 jam menunjukkan porositas mendekati 0,41, hal ini menunjukkan bahwa TiO₂ dapat digunakan sebagai fotoanoda yang efektif. Sedangkan untuk nilai *roughness factor* terbesar diperoleh pada proses mineralisasi pada temperatur kalsinasi 300°C selama 2 jam yaitu sebesar 263,58 per μm .

Kata kunci: sintesis TiO₂, rutile, lapisan penghambur.

I. PENDAHULUAN

Fase rutile pada TiO₂ diketahui dapat digunakan sebagai *scattering layer* pada *Dye Sensitized Solar Cells* (DSSC)[1]. Efisiensi dari *light scattering* berhubungan dengan ukuran partikel *scattering*, yang berkaitan dengan panjang gelombang cahaya yang masuk dalam DSSC [2]. Ukuran yang efektif digunakan sebagai *back scatterer* adalah partikel yang memiliki jari-jari 50-700 nm [3].

Beberapa penelitian sebelumnya dengan berbagai metode untuk mendapatkan TiO₂ fase rutile telah dilakukan, antara lain sintesis TiO₂ fase rutile menggunakan metode *hydrothermal* dari prekursor larutan TiCl₃ 0,15 M dan penambahan NaCl 1M dengan peningkatan konsentrasi pada pH asam didapatkan fasa rutile murni dengan ukuran kristal 66 nm [4]. Selain itu juga dilakukan sintesis nanopartikel TiO₂ rutile dari prekursor TiCl₃ dengan variasi penambahan fraksi NaCl sebesar 0,83, 0,91, dan 0,94, menunjukkan bahwa ukuran kristal dan fraksi rutile paling besar diperoleh pada fraksi NaCl 0,83 dengan temperatur kalsinasi 1000°C yaitu sebesar 96,72 nm dengan fraksi rutile sebesar 0,87 [5].

Salah satu usaha untuk memperbesar ukuran kristal adalah dengan menaikkan temperatur kalsinasi dan lama waktu

pemanasan. Oleh karena itu pada penelitian ini akan disintesis TiO₂ rutile dengan prekursor TiCl₃ untuk hidrolisis, mineralisasi dan prekursor TiCl₄ dengan variasi temperatur dan waktu pemanasan.

II. METODE PENELITIAN

A. Sintesis TiO₂ rutile

Sintesis TiO₂ rutile dilakukan dengan 3 metode, yaitu :

a. Sintesis Proses Hidrolisis Prekursor TiCl₃

10 ml TiCl₃ (7,8 M) diaduk dengan 90 ml aquades dan 15 ml HCl 37% diaduk selama 5 menit pada suhu 200°C. Ditambahkan HNO₃ 40 ml terus menerus sampai menghasilkan endapan. Ditunggu sampai 5 jam. Endapan dicuci dengan etanol 96% dan aquades, dipanaskan pada temperatur 200°C selama 0,5, 1, 3, 4 dan 5 jam. Sintesis Proses Mineralisasi Prekursor TiCl₃

b. Sintesis Proses Mineralisasi Prekursor TiCl₃

100 ml larutan TiCl₃ dan 200 ml larutan NaCl diaduk selama 30 menit pada temperatur 45°C. Larutan dimasukkan ke dalam oven pada temperatur 200°C selama 5 jam. Setelah dioven, ditambahkan NH₄OH 10% 40 ml dan diaduk pada temperatur 45°C sampai menghasilkan endapan. Endapan dicuci dengan aquades dan dipanaskan pada temperatur 300°C, 500°C, 700°C masing-masing dengan waktu 2, 4 dan 6 jam.

c. Sintesis dengan Prekursor TiCl₄

10 ml TiCl₄ diaduk dengan 200 ml DM water dan 6 ml NH₄OH 25% selama 30 menit sampai kabut putih dalam larutan menghilang. Diaduk selama 4 jam pada temperatur 50°C sampai menghasilkan endapan. Endapan dicuci dengan etanol 96%, dipanaskan pada temperatur 800°C selama 2,4,10 dan 12 jam.

B. Karakterisasi XRD

Pengujian X-Ray Diffraction (XRD) bertujuan untuk mengetahui presentasi fase rutile serta untuk mendapatkan ukuran kristal. Ukuran kristal dapat dihitung menggunakan persamaan berikut.

$$D = \frac{k \lambda}{\cos(\theta) FWHM} \quad (1)$$

Dimana λ adalah panjang gelombang Cu-K α (0,154 nm), β adalah *full width-half maximum* (FWHM) dalam bentuk radian dan θ adalah sudut difraksi.

Laju pertumbuhan partikel TiO₂ anatase-rutile dapat diketahui dengan menggunakan persamaan Gibbs-Thomson seperti persamaan berikut [6].

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = kt \quad (2)$$

Dimana r_0 adalah jari-jari rata-rata partikel saat $t=0$, dan k adalah nilai konstanta.

Dapat dihitung energi aktivasi dengan menggunakan persamaan Arrhenius [7].

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0 \quad (3)$$

Dengan E_a adalah energi aktivasi, k_0 adalah konstanta sifat material, R adalah konstanta gas umum (8,314 J/mol.K).

C. Karakterisasi BET

Digunakan untuk mengetahui luas permukaan, volume pori dan ukuran partikel. Ukuran partikel rata-rata BET, dapat menggunakan persamaan berikut [8].

$$S = \frac{n}{\rho D_{av}} \quad (4)$$

n adalah faktor partikel ($n=6$), ρ adalah massa jenis TiO₂ (4,23 g/cm³), D_{av} adalah ukuran partikel rata-rata

Rasio ukuran kristal dari hasil XRD dengan ukuran partikel dari hasil BET menunjukkan rata-rata jumlah partikel utama di setiap aglomerasi. Nilai aglomerasi dinyatakan dengan persamaan (5).

$$AN(50) = \frac{D_{BET}^3}{D_{XRD}^3} \quad (5)$$

Nilai porositas dan *roughness factor* dihitung dengan menggunakan persamaan (6) dan persamaan (7).

$$P = \frac{V_P}{(\rho^{-1} + V_P)} \quad (6)$$

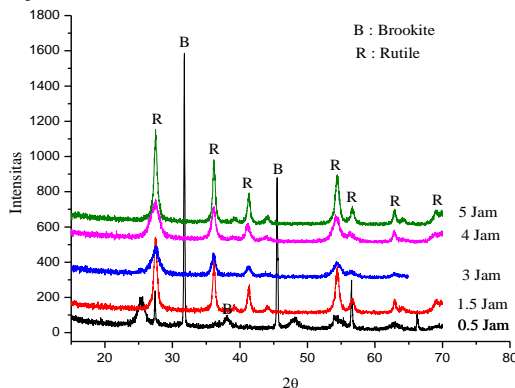
$$R = \rho(1 - P)S \quad (7)$$

P adalah porositas, V_p adalah volume pori dan ρ^{-1} adalah invers dari massa jenis TiO₂ bernilai 0,2364 cm³/g, R adalah *roughness factor*.

III. HASIL DAN DISKUSI

A. Hasil Pengujian XRD TiO₂

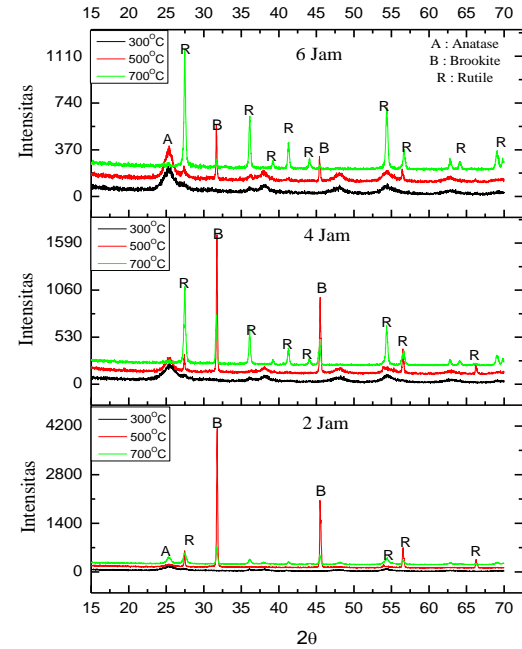
Gambar 1 merupakan hasil dari pengujian XRD TiO₂ proses hidrolisis. Dengan menggunakan acuan standar JCPDS didapatkan fase rutile murni untuk waktu kalsinasi 3 jam, 4 jam, dan 5 jam.



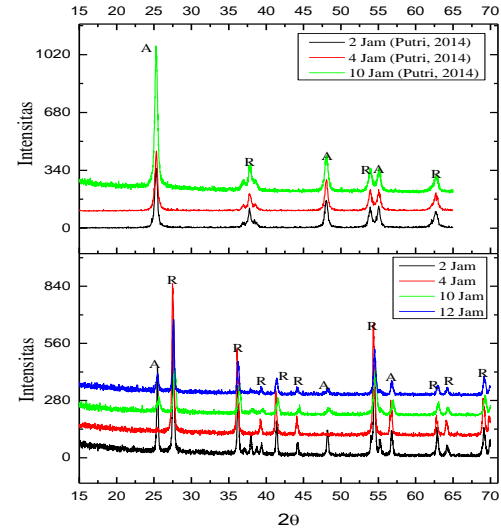
Gambar 1. Hasil karakterisasi XRD proses hidrolisis

Gambar 2 merupakan hasil pengujian XRD proses mineralisasi, untuk waktu pemanasan 2 jam dan 4 jam fase brookite masih tinggi. Sedangkan pada waktu pemanasan 6

jam, puncak utama rutile paling tinggi. Semakin lama waktu pemanasan, fase rutile yang muncul semakin banyak.



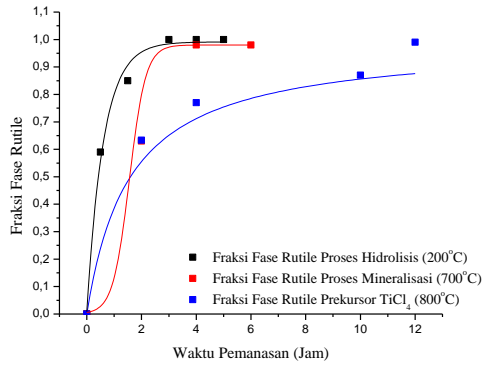
Gambar 2. Hasil karakterisasi XRD proses mineralisasi



Gambar 3. Hasil karakterisasi XRD dari prekursor TiCl₄ dan prekursor TiCl₃ [8]

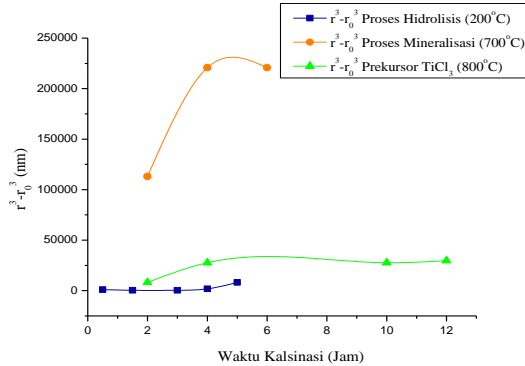
Gambar 3 merupakan hasil pengujian XRD sintesis prekursor TiCl₄. Dengan menggunakan TiCl₄ pada temperatur 800°C selama 2 jam, menghasilkan fase rutile. Sedangkan TiCl₃ dengan temperatur 800°C selama 10 jam dihasilkan fase anatase. Didapatkan fase rutile pada temperatur 1000°C selama 0,5 jam. Transisi fase dari anatase ke rutile kemungkinan berlangsung pada waktu yang lebih lama untuk temperatur pemanasan 800°C-900°C [9].

Pertumbuhan rutile yang cepat berlangsung pada proses sintesis hidrolisis dengan temperatur 200°C, seperti pada Gambar 4. Karena sintesis berlangsung dalam suasana asam. Sedangkan sintesis proses mineralisasi dan sintesis dengan prekursor TiCl₄, didapatkan fase rutile pada temperatur tinggi, 700°C dan 800°C. Transisi perubahan dari fase anatase ke fase rutile terjadi pada suhu 600°C sampai dengan 700°C [10]



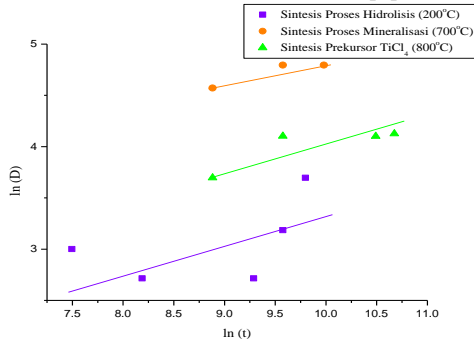
Gambar 4. Hubungan fraksi fase rutile terhadap waktu pemanasan

Gambar 5 merupakan hubungan jari-jari kristal rutile terhadap waktu pemanasan yang didapatkan dari persamaan (1). Jari-jari kristal rutile tertinggi didapatkan dari sintesis proses mineralisasi. Penelitian sebelumnya didapatkan ukuran kristal sebesar 96,72 nm [5]. Pada penelitian ini mampu menghasilkan diameter kristal sebesar 120,89 nm.



Gambar 5. Hubungan jari-jari partikel terhadap waktu kalsinasi

Dengan ukuran partikel yang besar, rutile berfungsi sebagai *scattering layer*, yaitu sebagai penghambur cahaya kembali ke lapisan aktif, sehingga akan lebih banyak cahaya yang tertangkap dalam lapisan aktif DSSC. Efisiensi dari sel surya akan meningkat. Jari-jari ukuran partikel 5-20 nm jika digunakan sebagai *scattering layer* tidak efektif. Ukuran jari-jari yang efektif berkisar antara 50-700 nm [4].



Gambar 6. Pengaruh waktu kalsinasi terhadap ukuran partikel rutile

Gambar 6 merupakan grafik fungsi logaritmik antara diameter ukuran partikel dan waktu kalsinasi. Dari grafik tersebut, didapatkan persamaan :

$$D = at^b \quad (8)$$

dimana a dan b adalah parameter model [11].

Dari nilai b dapat ditentukan nilai n sebagai batas mekanisme pertumbuhan partikel, seperti pada Tabel 4.1, dimana :

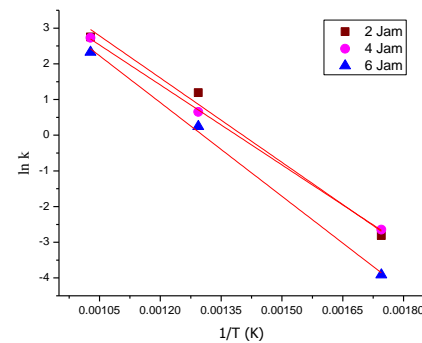
$$b = \frac{1}{n} \quad (7)$$

Tabel 1. Parameter a dan b pertumbuhan kristal rutile

Proses Sintesis	Temperatur Pemanasan (°C)	a	b	n
Hidrolisis	200	0,9105	0,554	1,8
Mineralisasi	700	1,7723	0,4357	2,29
Prekursor TiCl ₄	800	1,1993	0,5262	1,9

Dengan menggunakan model *Ostwald Ripening* didapatkan nilai $n \approx 2$, maka mekanisme pertumbuhan partikel terjadi secara difusi pada permukaan partikel [11].

Dengan menggunakan persamaan (2), didapatkan grafik seperti pada Gambar 7.



Gambar 7. Diagram Arrhenius (Hubungan 1/T dan ln k)

Untuk menghitung energi aktivasi digunakan persamaan (3). E_a (2 jam) = 65,25 kJ/mol, E_a (4 jam) = 61,78 kJ/mol, dan E_a (6 jam) = 72,39 kJ/mol. Pada waktu kalsinasi 4 jam merupakan transformasi fase dari brookite menjadi rutile.

B. Hasil Pengujian BET TiO₂

Ukuran partikel BET didapatkan dengan menggunakan persamaan (4), seperti pada Tabel 2, Tabel 3 dan Tabel 4.

Tabel 2. Hasil pengujian BET proses hidrolisis

Waktu Pemanasan (Jam)	Luas Permukaan (m ² /g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori (nm)	Ukuran Partikel BET (nm)
3	26,86	0,103	3,77	52,79
4	46,85	0,101	3,27	30,28
5	24,40	0,061	3,75	58,12

Tabel 3. Hasil pengujian BET proses mineralisasi

Waktu (Jam)	Temp. (°C)	Luas Permukaan (m ² /g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori (nm)	Ukuran Partikel BET (nm)
2	300	775,05	2,70	3,41	1,830
	500	50,74	0,13	6,54	27,96
	700	29,26	0,12	7,04	48,48
4	300	20,72	0,12	17,07	63,57
	500	4,55	0,01	3,32	311,40
	700	1,22	0,01	3,33	1165,52
6	300	55,94	0,40	6,07	25,36
	500	22,31	0,04	5,67	63,57
	700	8,31	0,01	3,06	170,77

Tabel 4. Hasil pengujian BET prekursor TiCl_4

Waktu Kalsinasi (Jam)	Luas Permukaan (m^2/g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori (nm)	Ukuran Partikel BET (nm)
2	14,737	0,050	3,754	96,25
4	14,314	0,072	3,750	99,09
10	8,229	0,039	3,309	172,37
12	6,639	0,043	3,352	213,65

Semakin tinggi luas permukaan, maka diameter pori yang dihasilkan akan semakin kecil. Derjat aglomerasi tertinggi pada sintesis proses mineralisasi dengan temperatur pemanasan 700°C dengan waktu pemanasan selama 4 jam yaitu sebesar 896,1 dengan menggunakan persamaan (5). Jika temperatur naik, maka kecepatan nukleasi akan naik, sehingga jumlah partikel yang dihasilkan akan semakin banyak. Salah satu penyebab besarnya ukuran partikel adalah karena adanya aglomerasi. Aglomerasi terjadi jika adanya penggabungan antara dua partikel yang menjadi lebih besar. Tumbukan antar partikel inilah yang menyebabkan terjadinya aglomerasi. Temperatur yang tinggi meningkatkan difusi antar partikel sehingga aglomerasi menjadi besar. Luas permukaan yang kecil menyebabkan adanya aglomerasi kasar, sehingga ukuran partikel yang terbentuk menjadi besar [12].

Nilai porositas berpengaruh terhadap performansi DSSC. Jika nilai porositas kecil, maka koefisien absorpsi cahaya meningkat. Sehingga arus dan tegangan yang dihasilkan juga meningkat. Nilai porositas (P) yang baik digunakan untuk DSSC adalah sekitar 0,41, karena pada porositas 0,41 daya maksimum yang dihasilkan lebih besar [13]. Jika $P > 0,41$, arus mengalami penurunan dan tegangan mengalami sedikit peningkatan. Dengan persamaan (6), nilai porositas yang mendekati 0,41 adalah nilai porositas dari sintesis proses mineralisasi dengan temperatur pemanasan 500°C selama 6 jam yaitu sebesar 0,35.

Nilai *roughness factor* terbesar didapatkan pada sintesis proses mineralisasi dengan temperatur 300°C selama 2 jam sebesar 263,58 per μm dengan menggunakan persamaan (7). Nilai *roughness factor* tersebut besar dikarenakan sample pada temperatur 300°C selama 2 jam tersebut memiliki luas permukaan yang paling besar. Nilai *roughness factor* yang ideal untuk DSSC berkisar ~ 1000 , ketika nilai *roughness factor* mendekati 1000, maka lapisan nanopartikel dapat menjebak pewarna yang cukup [14].

IV. KESIMPULAN

Dari beberapa proses sintesis yang telah dilakukan, fase rutile murni cepat terbentuk pada keadaan asam menggunakan HNO_3 . Namun ukuran kristal rutile yang didapatkan masih kecil, tidak efektif jika digunakan sebagai *scattering layer*. Ukuran kristal terbesar yaitu sebesar 120,89 nm didapatkan pada proses mineralisasi dengan temperatur 700°C selama 4 jam. Ukuran kristal tersebut memenuhi jika digunakan sebagai *scattering layer*. Nilai porositas yang efektif jika digunakan sebagai DSSC adalah pada sintesis proses mineralisasi, karena mendekati nilai porositas 0,41. Pada nilai porositas tersebut daya maksimum yang dihasilkan lebih besar.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Energi LPPM ITS, Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Jurusan Teknik Kimia dan Laboratorium XRD Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] F. Huang, D. Chen, X.L. Zhang, R.A. Caruso, Y. Cheng, Dual-Function Scattering Layer of Submicrometer-Sized Mesoporous TiO_2 Beads for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, Vol.20, pp.1301-1305
- [2] I.G. Yu, Y.J. Kim, H.J. Kim, C. Lee, W.I. Lee, Size-dependent light-scattering effect of nanoporous TiO_2 spheres in dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem.*, Vol. 21, pp.532-538
- [3] S. Hore, P. Nitz, C. Vetter, C. Pahl, M. Niggemann, R. Kem, Scattering spherical voids in nanocrystalline TiO_2 -enhancement of efficiency in dye-sensitized solar cells, *Chem. Commun.*, pp.2011-2013
- [4] Enyoung. Bae, N. Murakami, T. Ohno, Exposed crystal surface-controlled TiO_2 nanorods having rutile phase from TiCl_3 under hydrothermal conditions, *Journal of Molecular Catalyst A : Chemical*, pp.1-18
- [5] H.A. Budiarti, Pengaruh penambahan garam (NaCl) pada pertumbuhan nanopartikel TiO_2 rutile dari prekursor TiCl_3 , Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, 2014
- [6] R. Coronado, D.R. Gattorno, Pesqueira, G.Espinosa. Phase-pure TiO_2 Nanoparticles: Anatase, Brookite and Rutile, *Nanotechnology*, Vol. 19, pp.10
- [7] H. Zhang, J.F. Banfield, Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO_2 , *J. Phys. Chem. B*, Vol.104, pp. 3481-3487
- [8] Y. Tanaka, M. Suganuma, Effects of Heat Treatment on Photocatalytic Property of Sol-Gel Derived Polycrystalline TiO_2 : *Journal of Sol-Gel Technology*, vol.22, pp.83-89
- [9] I.E. Putri, Studi Kinetika Pertumbuhan Nanopartikel TiO_2 dan Transformasi Anatase-Rutile Dari Larutan TiCl_3 Dengan Menggunakan Metode Kopresipitasi, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, 2014
- [10] N. Avci, P.H. Smet, H. Poelman, N.V.D. Velde, K.D. Buysse, I.V. Driessche, D. Poelman, Characterization of TiO_2 powders and thin films prepared by non-aqueous sol-gel techniques, *J Sol-Gel Sci Technol*
- [11] B. Grzmil, B. Kic, M. Rabe, Inhibition of the Anatase—Rutile Phase Transformation with Addition of K_2O , P_2O_5 , and Li_2O , *Chem.Pap.*, pp.410-414
- [12] H. Hsiang, S.C. Lin, Effects of Aging on Nanocrystalline Anatase-to-Rutile Phase Transformation Kinetics, *Ceramics International*, Vol.34, pp.557- 561
- [13] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, An Analytical Study of The Porosity Effect on Dye-Sensitized Solar Cell Performance, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol.90, pp.1331-1344
- [14] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P. Yang, Nanowire Dye Sensitized Solar Cells, *Nature materials*, vol.4, pp.455-459

TUGAS AKHIR – TF141581

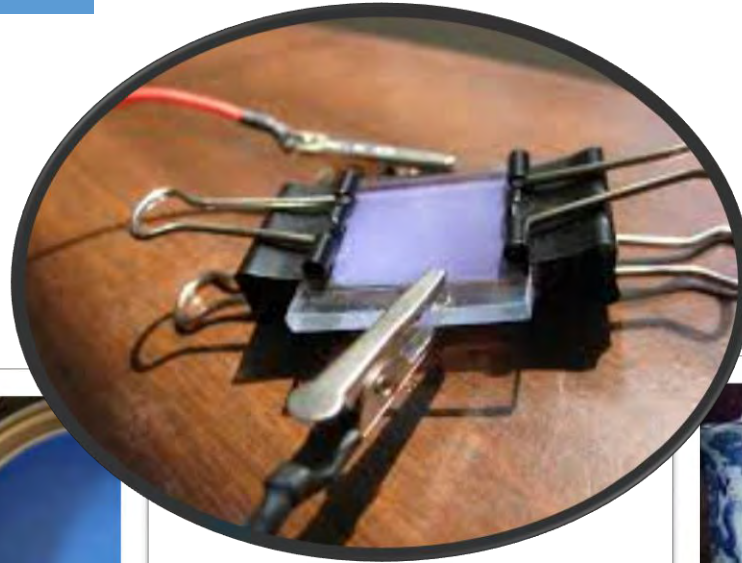
SINTESIS NANOPARTIKEL TiO_2 RUTILE DENGAN MENGGUNAKAN PREKURSOR TiCl_3 (PROSES HIDROLISIS DAN MINERALISASI) DAN PREKURSOR TiCl_4

MABRUROTUL UYUN
NRP 2411100027

Dosen Pembimbing I : Dr. Ing. Doty Dewi Risanti, ST.MT
Dosen Pembimbing II : Dyah Sawitri, ST, MT

JURUSAN TEKNIK FISIKA
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2015

APLIKASI TiO_2



DSSC
(Gratzel , 2003)

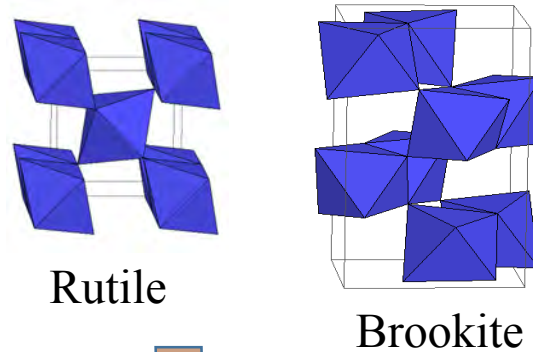
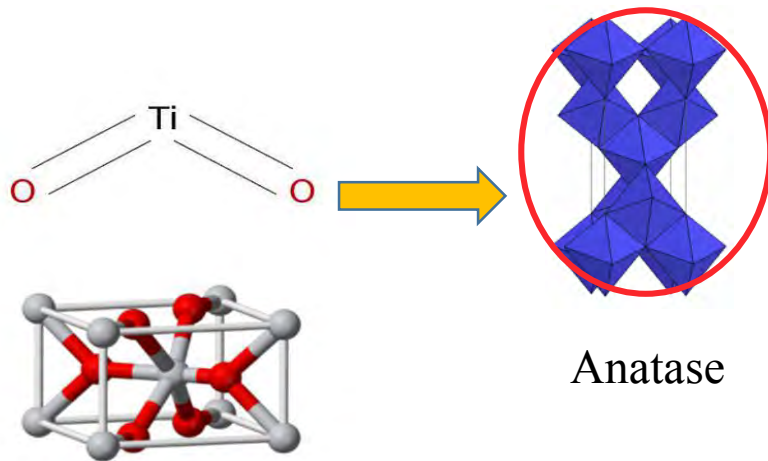


Pigment putih untuk cat
(Zhizhong Wu , 2007)



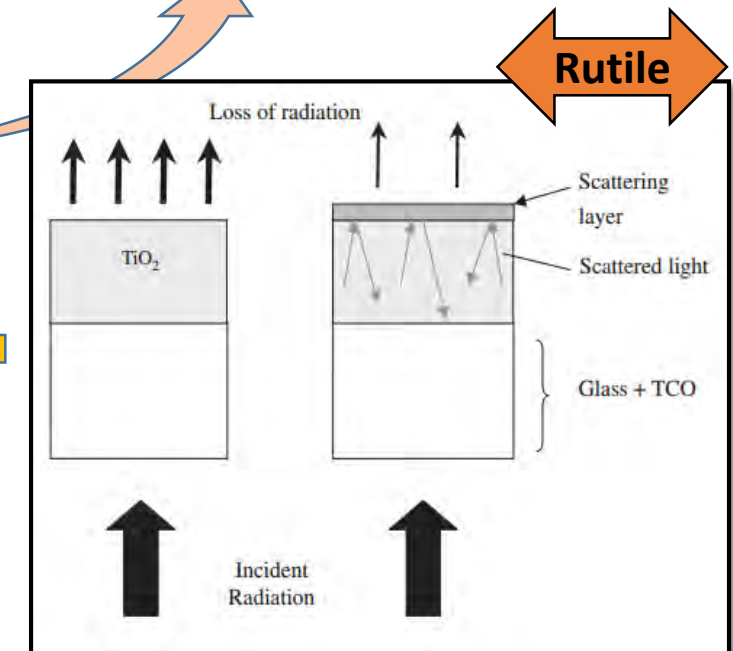
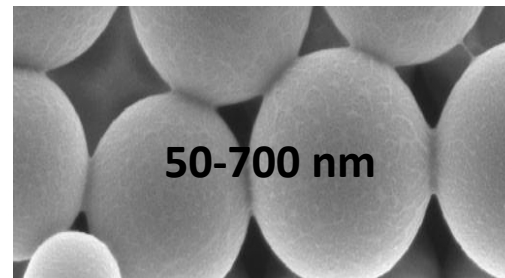
Campuran pewarna keramik
(Diebold , 2002)

PENDAHULUAN



Stabilitas dan
Indeks bias
tinggi

Penelitian Sebelumnya :
Putri, 2014 \rightarrow $\text{TiCl}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$
($D=130$ nm, $T=1000^\circ\text{C}$)
Budiarti, 2014 \rightarrow $\text{TiCl}_3 + \text{NaCl}$
+ NH_4OH ($D=96,72$ nm,
 $T=1000^\circ\text{C}$)



Rumusan Masalah



Bagaimana pertumbuhan partikel TiO_2 *rutile* dengan prekursor TiCl_3 untuk proses hidrolisis dan mineralisasi serta prekursor TiCl_4 dengan variasi Temperatur dan waktu pemanasan terhadap ukuran kristal dan fraksi *rutile* yang dihasilkan.

Tujuan

Mengetahui pengaruh proses hidrolisis Prekursor TiCl_3 , mineralisasi prekursor TiCl_3 , dan dengan menggunakan prekursor TiCl_4 terhadap ukuran kristal dan fraksi *rutile* yang dihasilkan dari TiO_2 yang telah disintesis.

Batasan Masalah



1

Pada sintesis proses hidrolisis,
sintesis dilakukan pada temperatur 200°C selama 5 jam, dengan Temperatur kalsinasi yaitu 200°C selama 0,5–5 jam

2

Pada sintesis proses mineralisasi,
sintesis dengan dua kali kalsinasi, temperatur untuk kalsinasi pertama yaitu 200°C selama 5 jam, temperatur pada kalsinasi yang kedua yaitu 300°C–700°C untuk waktu 2-6 jam.

3

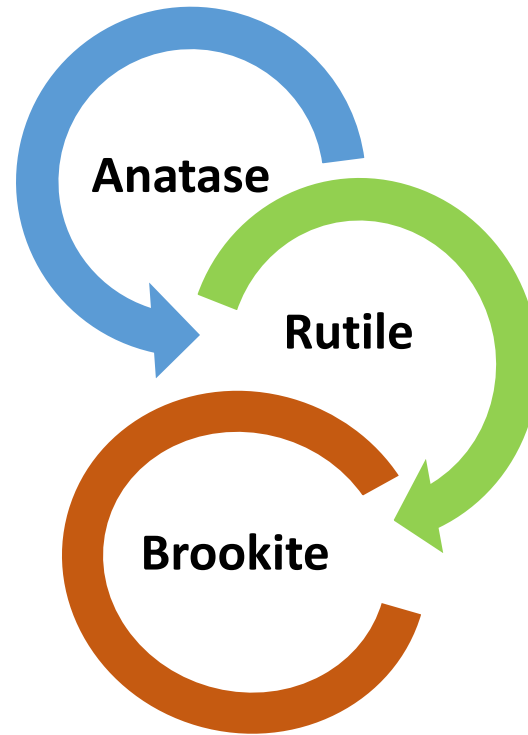
Pada sintesis Prekursor TiCl_4 ,
Temperatur kalsinasi yang digunakan yaitu 800°C dengan variasi waktu 2-12 jam.

Titanium Dioxide



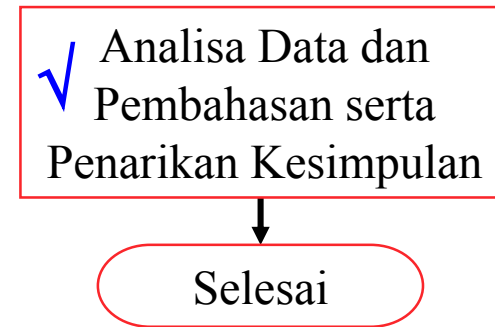
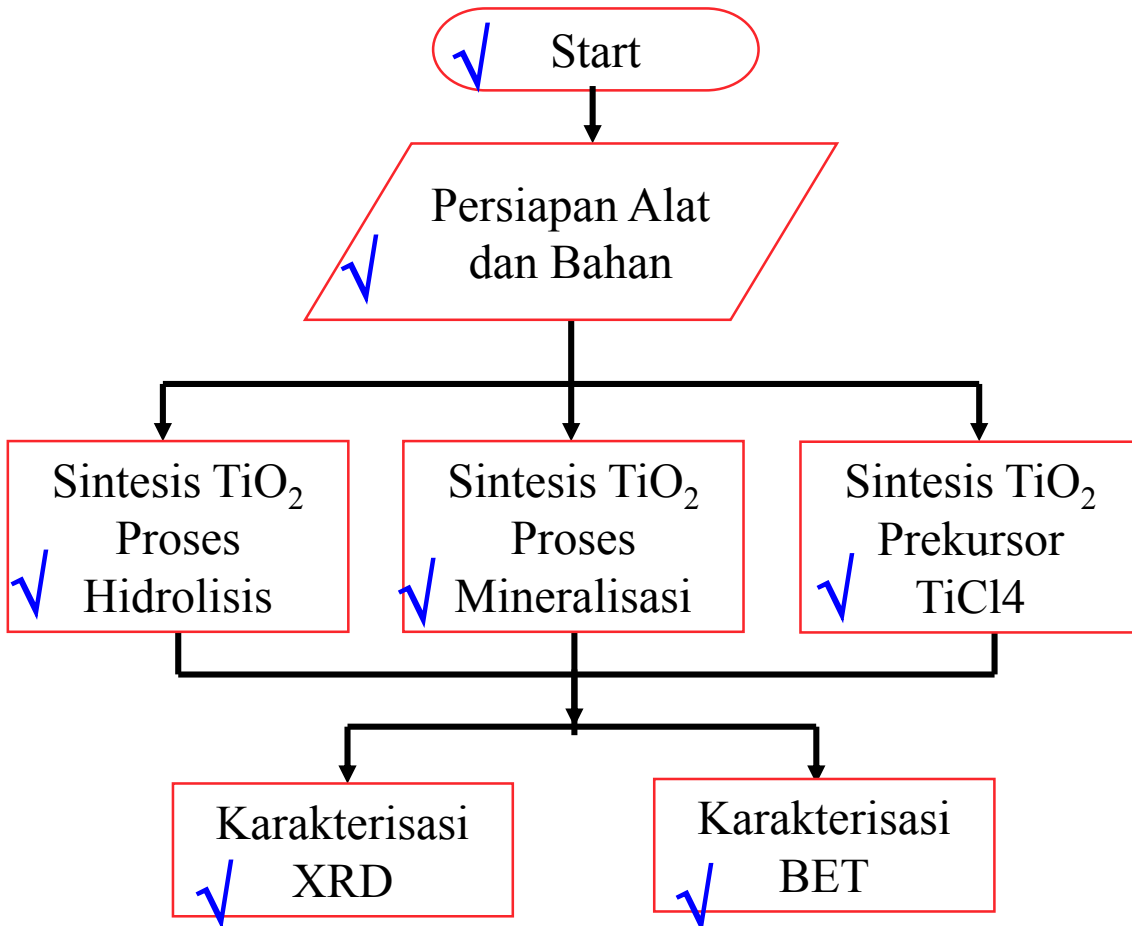
Bahan semikonduktor ini tidak beracun, tersedia secara luas, dan biaya proses pembuatannya cukup rendah. (Gratzel, 2003)

Memiliki 3 struktur kristal (Zhang, dkk., 2000)



- Struktur Orthorombic
- Fase yang paling tidak stabil
- Stabil pada ukuran partikel 11-35 nm

Metode Penelitian

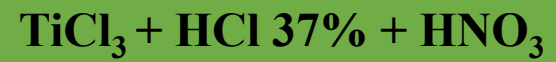


Metode Penelitian



Prekursor TiCl_3

Hidrolisis



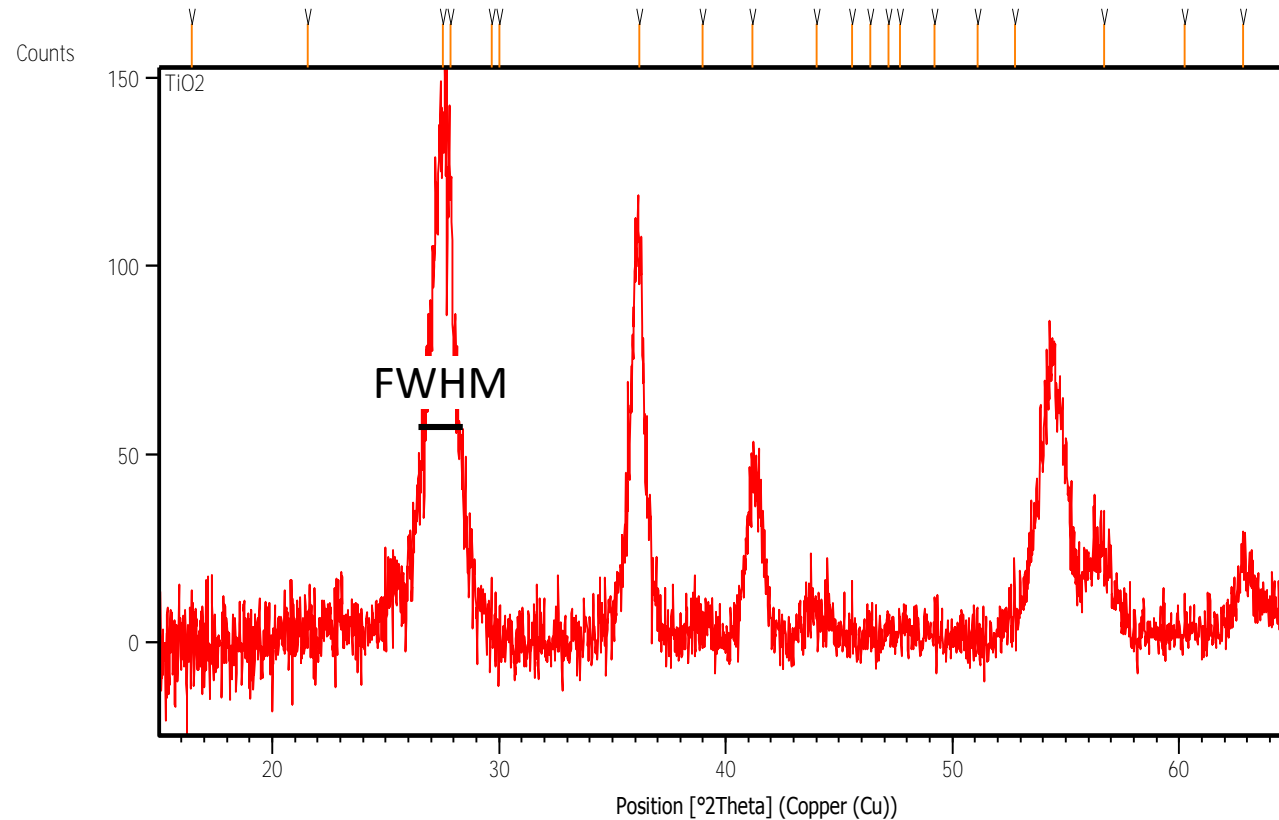
Mineralisasi



Prekursor TiCl_4



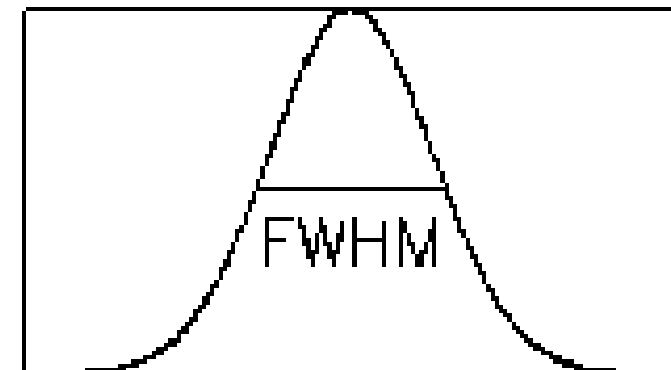
Contoh Spektrum XRD TiO_2



Anatase (JCPDS 00-021-1272)

Rutile (JCPDS 00-021-1276)

Brookite (JCPDS 00-029-1360)



Ukuran Kristal dan Fraksi Fase Rutile (Hasil XRD)



Ukuran kristal dihitung dengan menggunakan persamaan Scherrer (Sardela, 2008) :

$$D = \frac{k \lambda}{\cos(\theta) FWHM}$$

Dimana :

D = ukuran kristal suatu bahan (nm)

k = konstanta (k=0,89)

λ = panjang gelombang sinar-X (Cu K α) bernilai 0,154 nm

FWHM = *full Width Half Maximum* (dalam radian)

θ = sudut difraksi

Fraksi fase dihitung dengan menggunakan persamaan berikut (Zhang dalam Zhu, 2005) :

$$W_A = \frac{0,884 A_A}{0,884 A_A + A_R + 2,721 A_B}$$

$$W_R = \frac{A_R}{0,884 A_A + A_R + 2,721 A_B}$$

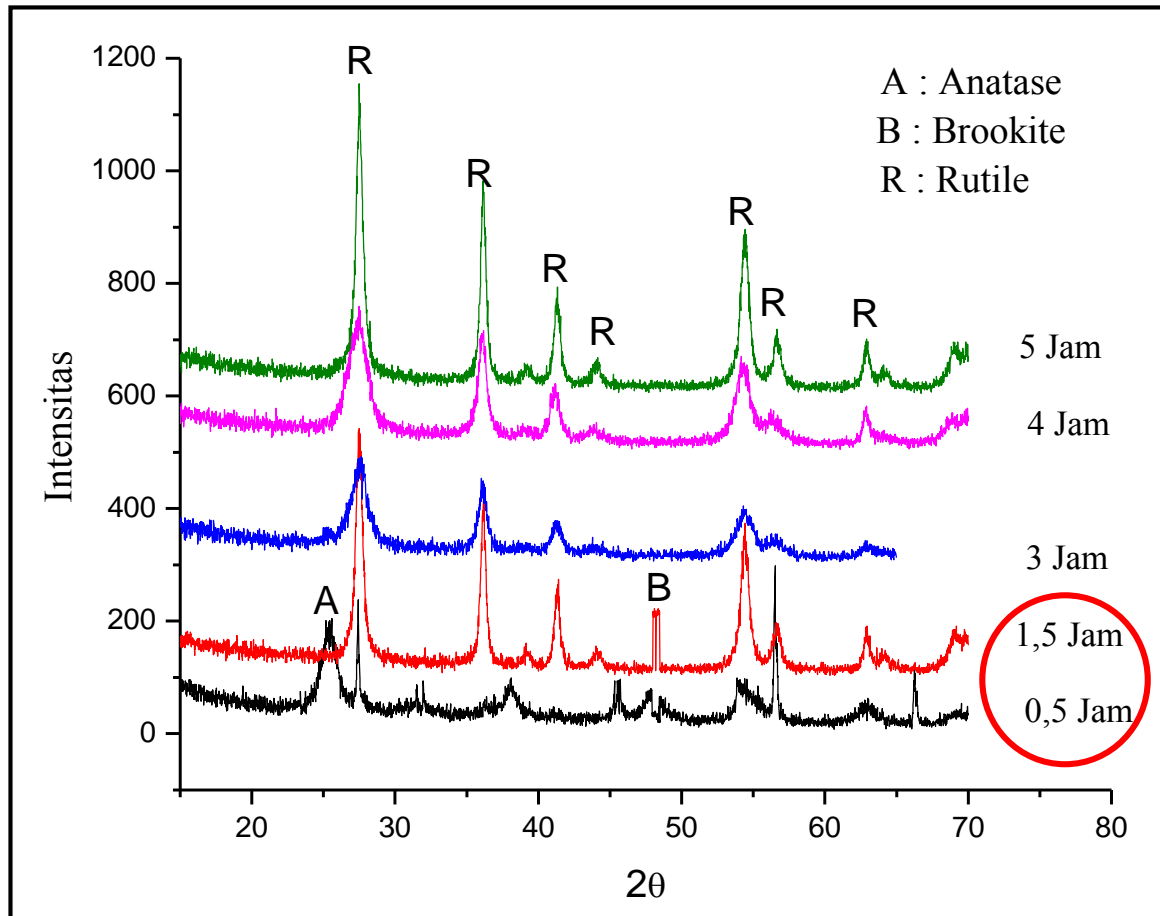
$$W_B = \frac{2,721 A_B}{0,884 A_A + A_R + 2,721 A_B}$$

Dimana :

W_A, W_R, W_B = fraksi fase anatase, rutile, dan brookite

A_A, A_R, A_B = intensitas fase anatase (101), rutile (110) dan brookite (121)

Hasil Pengujian XRD (Proses Hidrolisis)

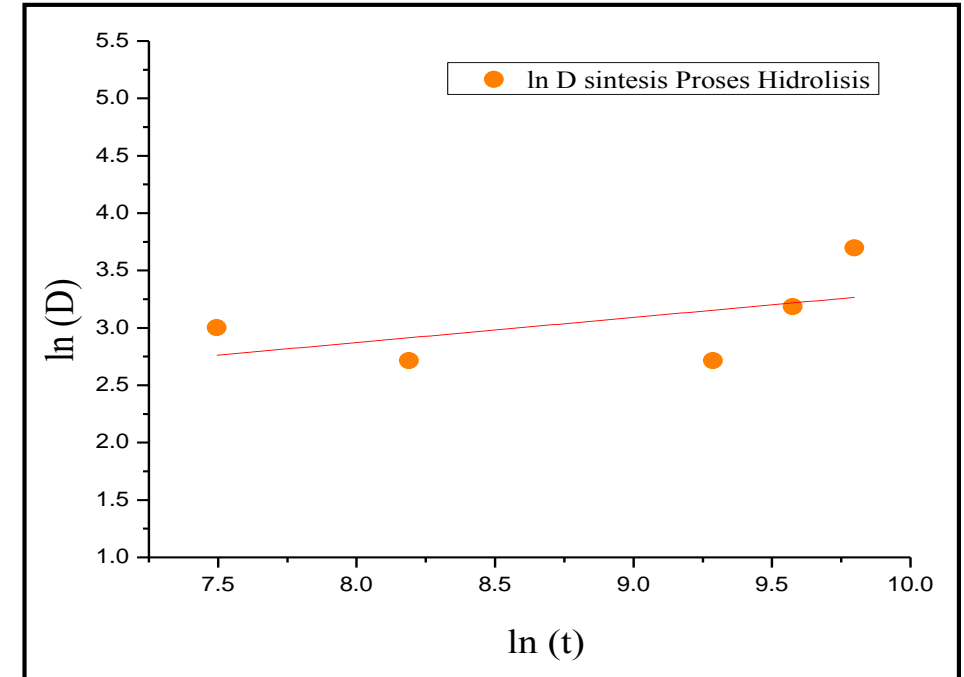
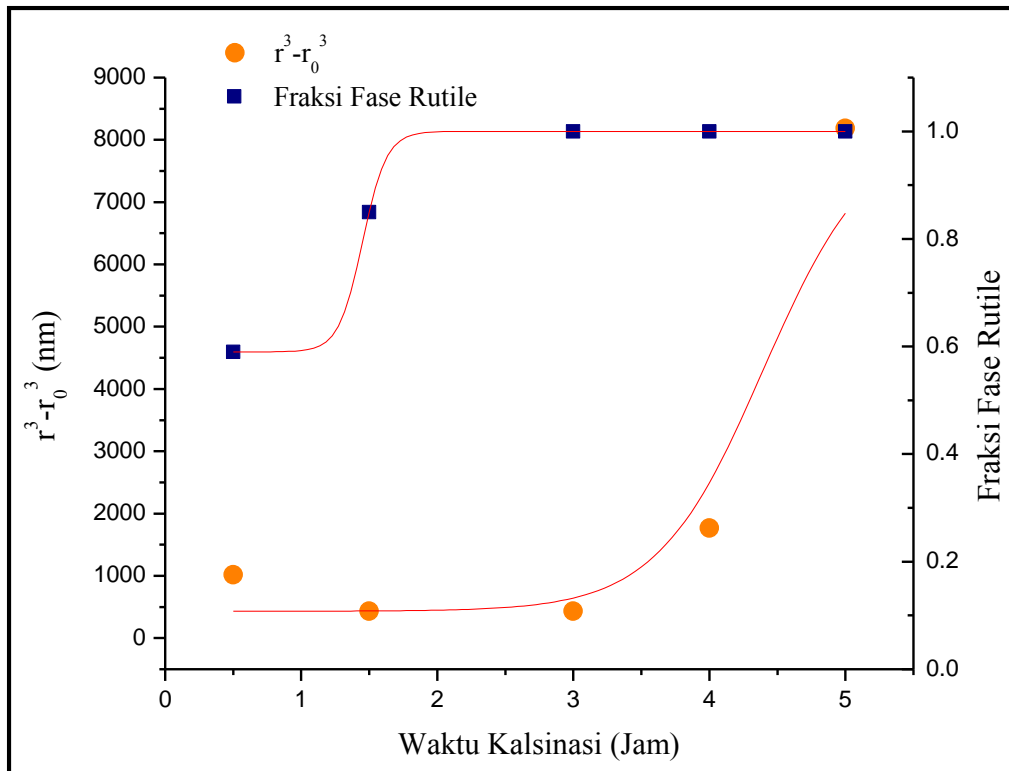


Berdasarkan karakterisasi XRD, pada waktu kalsinasi 0,5 dan 1,5 jam, mayoritas fase rutile, namun masih terdapat fase anatase dan brookite. Sedangkan pada waktu 3, 4, dan 5 jam menghasilkan fase rutile murni.

Hasil Pengujian XRD (Proses Hidrolisis)



Dengan temperatur 200°C, sudah didapatkan fase rutile. Karena sintesis berlangsung dalam suasana asam, dengan penambahan HNO_3 . Fasa rutile murni didapatkan dalam keadaan asam (Bae,2009).



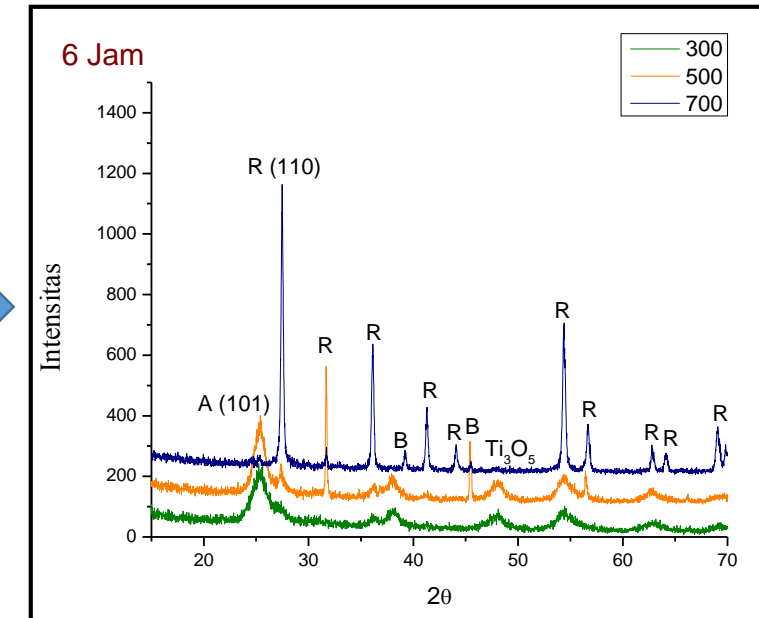
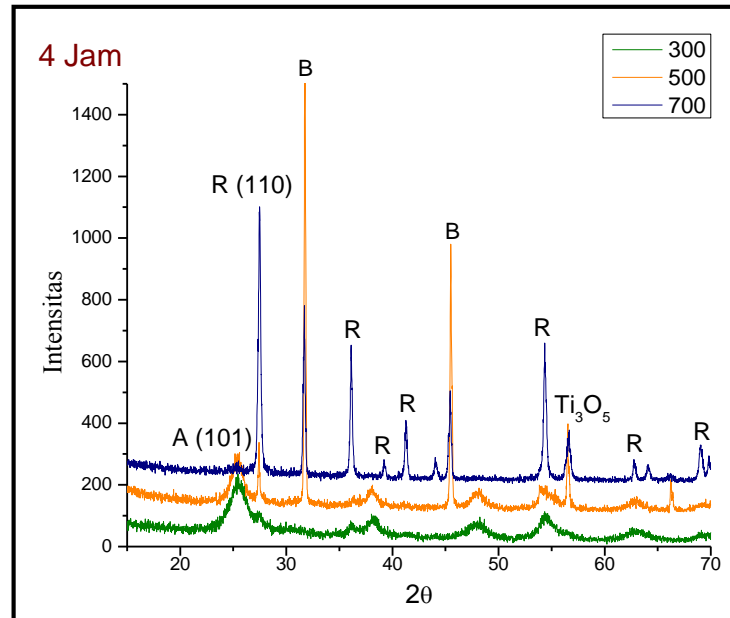
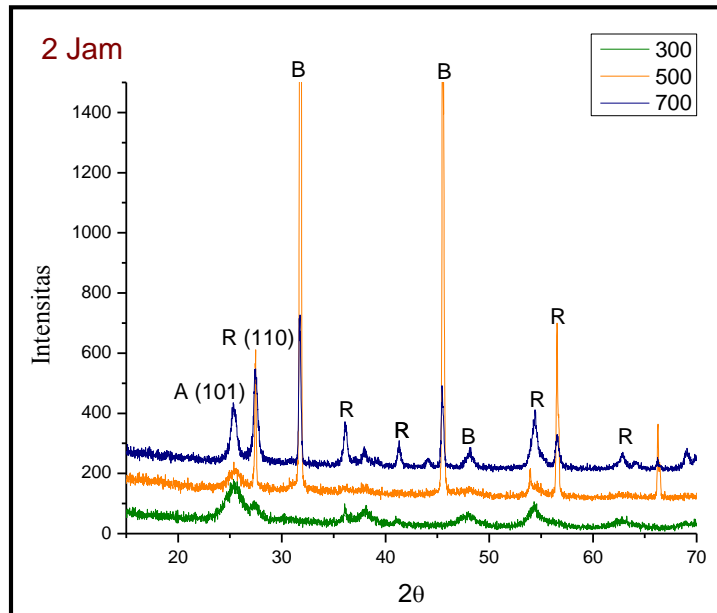
Dimana a dan b merupakan parameter model pertumbuhan kristal.

Nilai a sebesar 0,9105 dan nilai b sebesar 0,554.

$$b = \frac{1}{n}$$

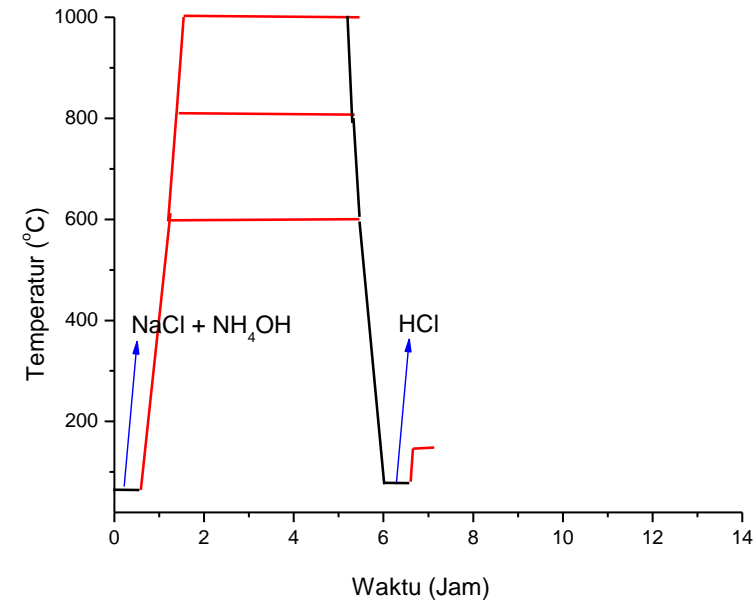
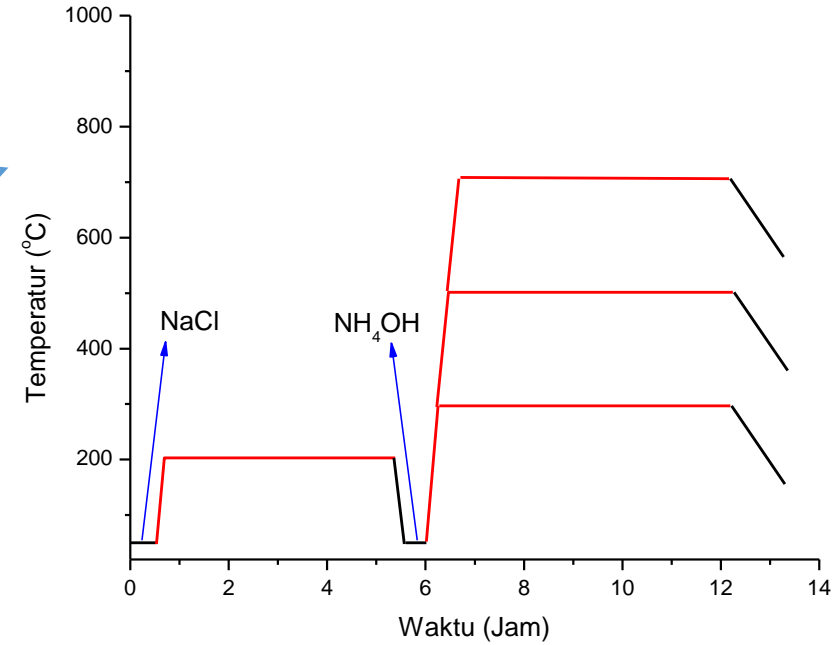
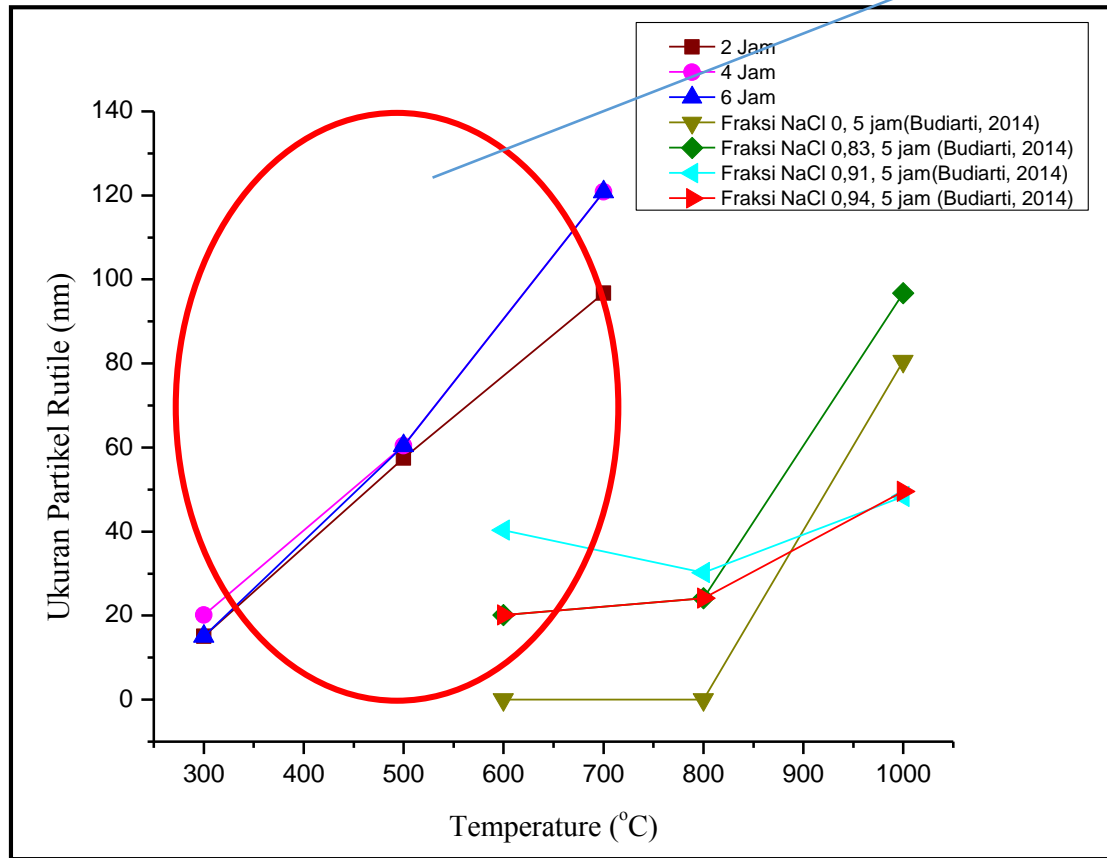
Pertumbuhan (*growth*) kristal terjadi secara difusi pada permukaan partikel, dengan n sebesar 1,8 ($n \approx 2$).

Hasil Pengujian XRD (Proses Mineralisasi)

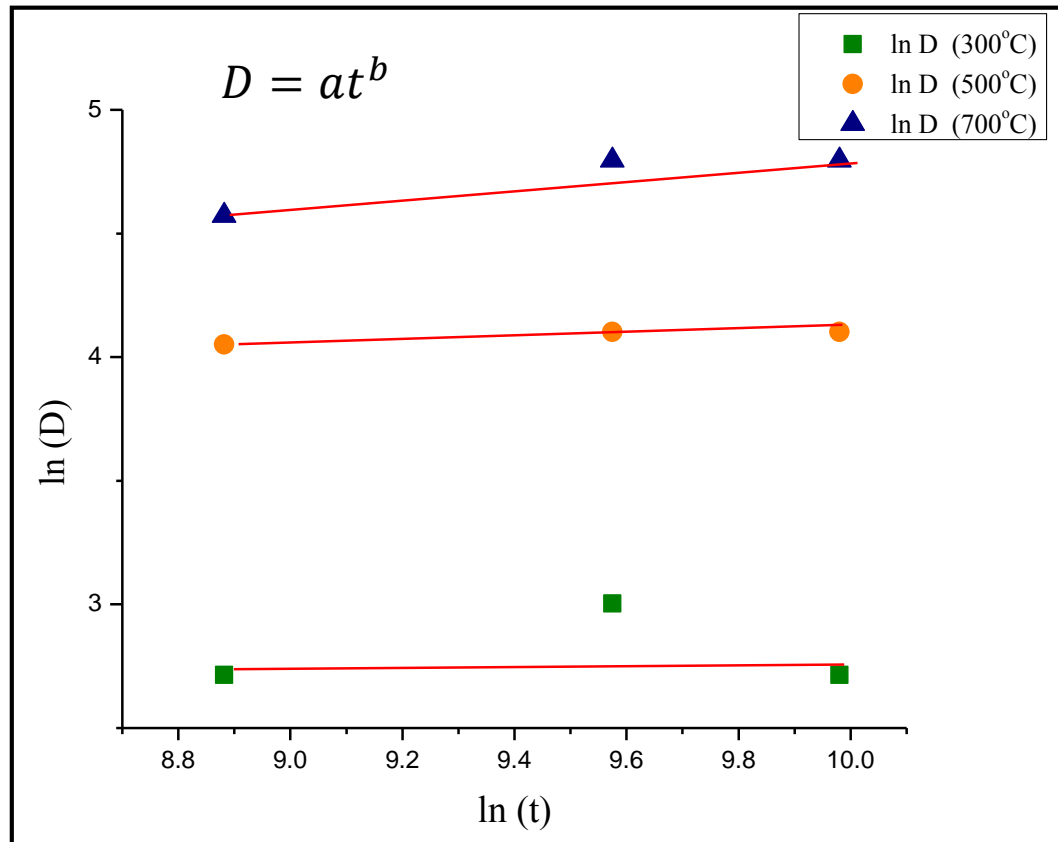


Pada waktu kalsinasi 2 jam dan 4 jam, fase brookite masih sangat tinggi. Sedangkan pada waktu 6 jam, fase rutile yang dihasilkan semakin tinggi, sedangkan fase brookite melemah.

Hasil Pengujian XRD (Proses Mineralisasi)



Hasil Pengujian XRD (Proses Mineralisasi)



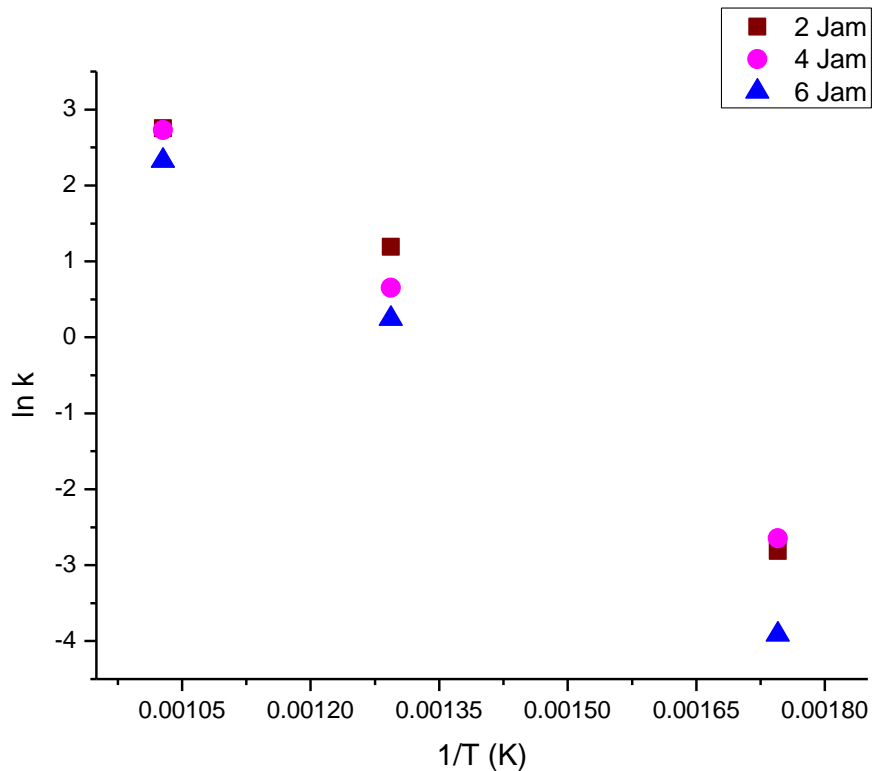
Pada Temperatur 700 °C, tingkat pertumbuhan (*growth*) kristal terjadi secara difusi pada permukaan partikel, karena nilai $n \approx 2$.

Sedangkan pada Temperatur 300 °C dan 500 °C pertumbuhan kristal secara *interface dissolution* (larut dipermukaan), adanya disolusi antar muka partikel, karena nilai $n > 4$.

Temperatur Kalsinasi (°C)	Parameter a	Parameter b	n
300	1,952	0,162	6,17
500	2,165	0,113	8,85
700	1,772	0,435	2,29

$$b = \frac{1}{n}$$

Hasil Pengujian XRD (Proses Mineralisasi)



Nilai k didapatkan dari persamaan Gibbs-Thomson :

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = kt$$

Dengan menggunakan persamaan Arrhenius, energy aktivasi dapat ditentukan :

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln k_0$$

E_a (2 Jam) = 65,25 kJ/mol

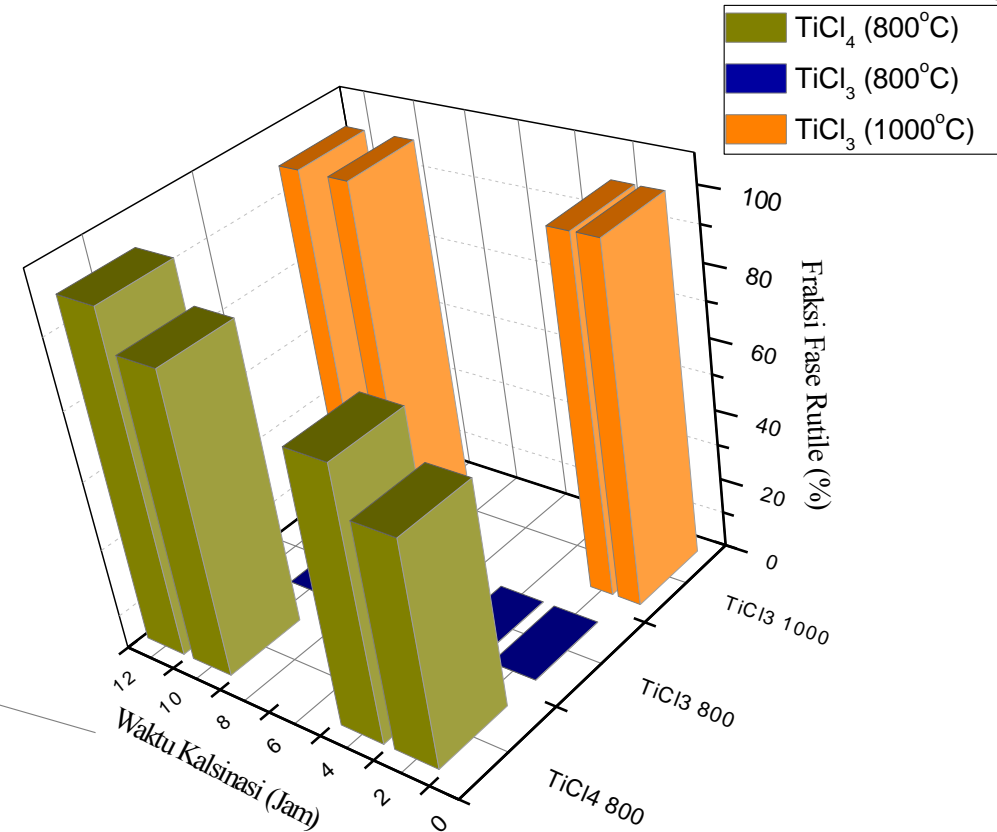
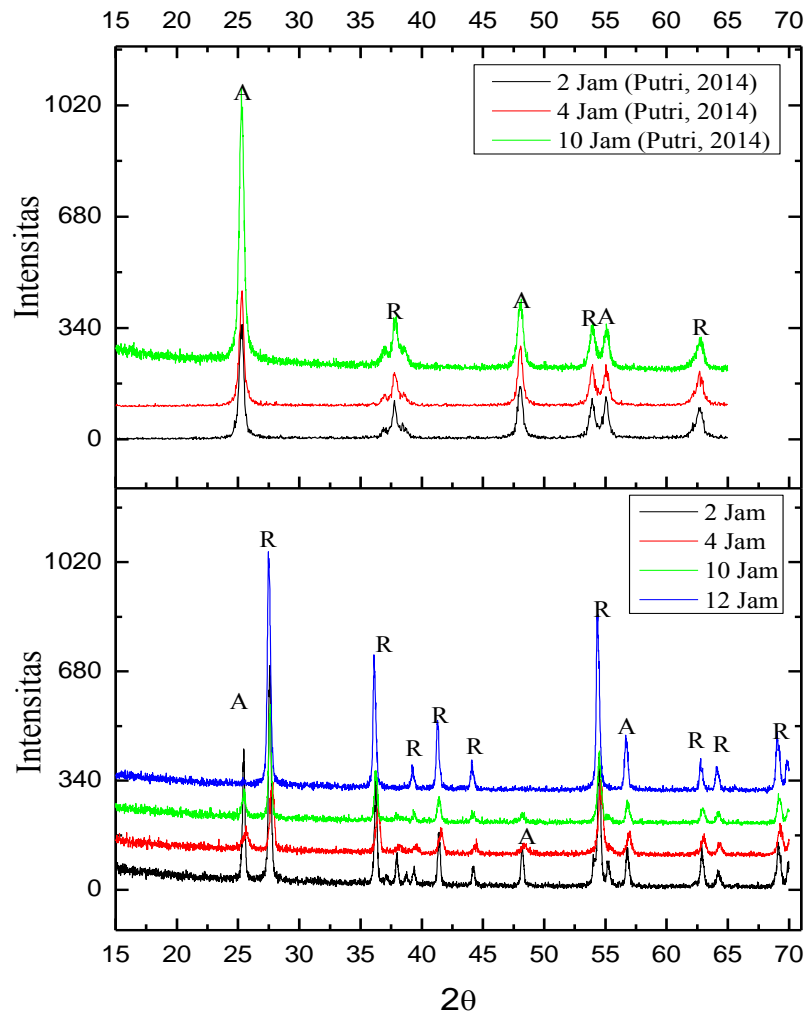
E_a (4 Jam) = 61,78 kJ/mol

E_a (6 Jam) = 72,39 kJ/mol

Energi aktivasi paling rendah adalah pada sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam.

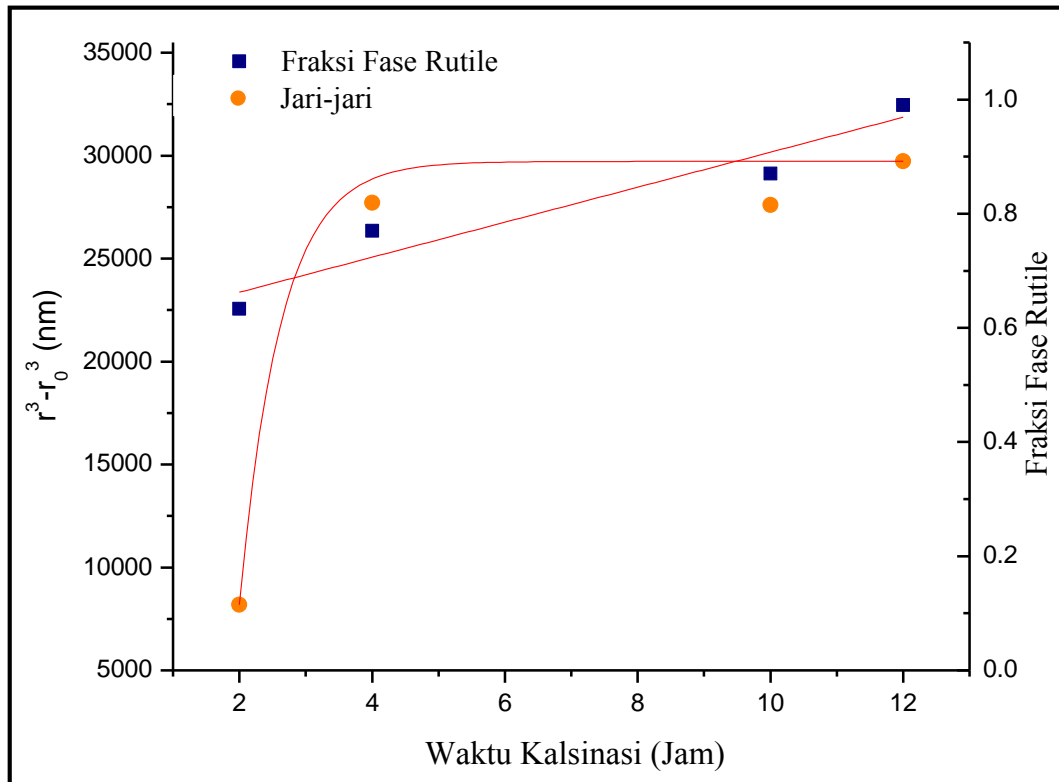
Hal ini sesuai dengan hasil fraksi fase dari pengujian XRD, dimana pada waktu 4 jam merupakan transisi dari fase brookite → rutile

Hasil Pengujian XRD (Prekursor TiCl_4)



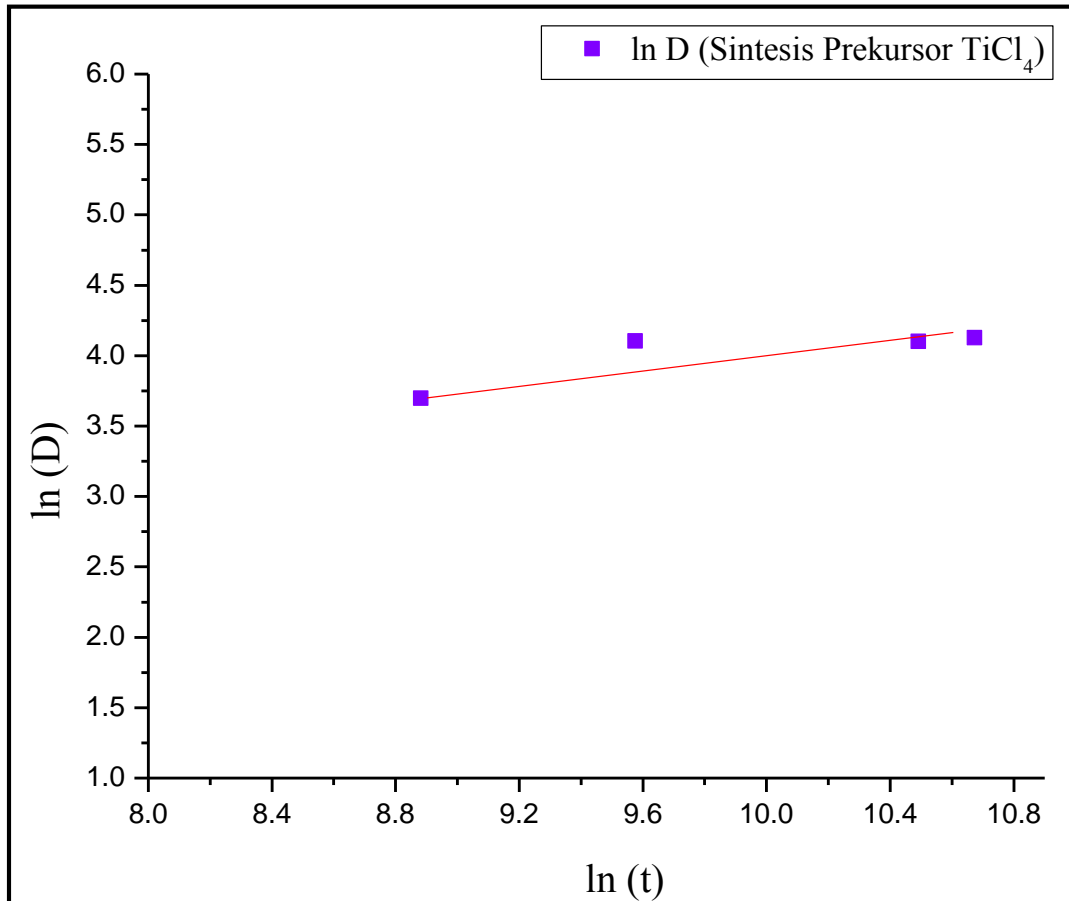
Transisi fase dari anatase ke rutil dengan menggunakan prekursor TiCl_3 kemungkinan berlangsung pada waktu yang lebih lama untuk temperatur pemanasan 800°C-900°C. Dengan menggunakan prekursor TiCl_4 pertumbuhan rutil yang dihasilkan lebih cepat.

Hasil Pengujian XRD (Prekursor TiCl_4)



Pada Temperatur yang tinggi, pertumbuhan partikel yang terjadi akan lebih cepat. Laju pertumbuhannya dapat ditentukan oleh pengaruh waktu (Coronado, 2008). Semakin lama waktu pemanasan dan semakin tinggi temperatur, maka ukuran partikel dan fraksi fase rutile semakin meningkat. Jika temperatur naik, maka kecepatan nukleasi akan naik, sehingga jumlah partikel yang dihasilkan akan semakin banyak. Dengan waktu yang lama, maka partikel tersebut akan lebih lama memperbesar diri, sehingga ukuran partikel yang dihasilkan akan semakin besar.

Hasil Pengujian XRD (Prekursor TiCl_4)

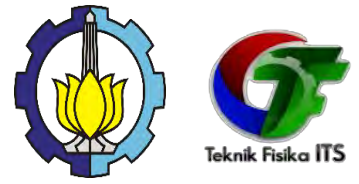


Nilai parameter a yaitu sebesar 1,199 sedangkan untuk nilai parameter b yaitu sebesar 0,526.

$$b = \frac{1}{n}$$

Sehingga didapatkan nilai n sebesar 1,9 ($n \approx 2$), maka pertumbuhan (*growth*) kristal terjadi secara difusi pada permukaan partikel.

Hasil Pengujian BET (Proses Hidrolisis)



Waktu Kalsinasi (Jam)	Luas Permukaan (m ² /g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori (nm)	Ukuran Partikel BET (nm)
3	26,86	0,103	3,77	52,79
4	46,85	0,101	3,27	30,28
5	24,40	0,061	3,75	58,12

Semakin lama waktu pemanasan, ukuran partikel yang dihasilkan semakin besar, dan luas permukaan akan semakin kecil.
Semakin lama waktu pemanasan, volume pori yang dihasilkan semakin kecil.

Porositas

Roughness Factor

$$P = \frac{V_P}{(\rho^{-1} + V_P)}$$

$$R = \rho(1 - P)S$$

Waktu Kalsinasi (Jam)	Porositas (%)	Roughness Factor (μm)	AN (50)
3	30,35	79,16	42,65
4	29,93	138,85	1,96
5	20,51	82,05	2,99

Hasil Pengujian BET (Proses Mineralisasi)

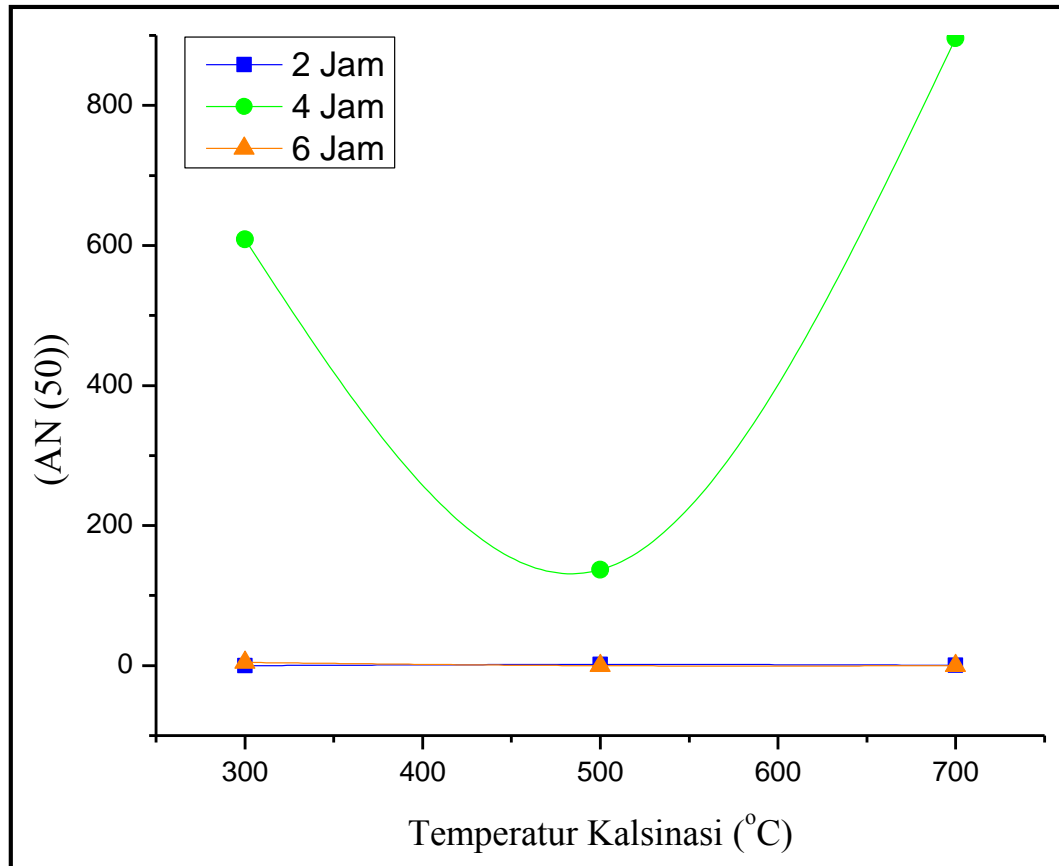
Waktu Kalsinasi (Jam)	Temp. Kalsinasi (°C)	Luas Permukaan (m²/g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori (nm)	Ukuran Partikel BET (nm)
2	300	775,052	2,704	3,411	1,830
	500	22,314	0,042	5,668	63,567
	700	20,722	0,125	17,066	63,567
4	300	8,306	0,011	3,06	170,772
	500	4,555	0,006	3,322	311,402
	700	1,22	0,002	3,329	1165,52
6	300	55,937	0,396	6,066	25,357
	500	50,736	0,130	6,539	27,957
	700	29,26	0,122	7,041	48,477

Temp. Kalsinasi (°C)	Waktu Kalsinasi (Jam)	Porositas (%)	<i>Roughness Factor</i> (µm)	AN (50)
300	2	91,960	263,579	0,002
	4	4,446	33,572	608,739
	6	62,618	88,449	4,726
500	2	15,086	80,148	1,354
	4	2,475	18,790	136,771
	6	35,480	138,467	0,099
700	2	34,587	57,336	0,354
	4	0,838	5,104	896,168
	6	34,587	81,63	0,064

Nilai porositas (P) yang baik digunakan untuk DSSC adalah sekitar 0,41, karena pada porositas 0,41 daya maksimum yang dihasilkan lebih besar (Ni, dkk., 2006).

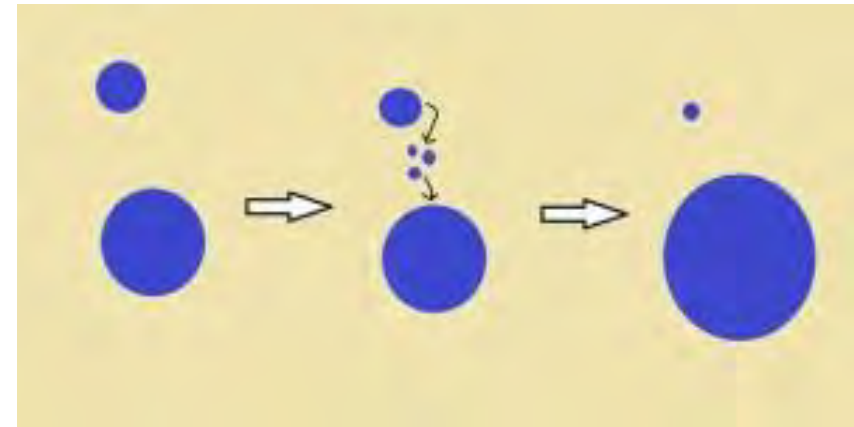
Nilai *roughness factor* yang ideal untuk DSSC berkisar ~1000. ketika nilai *roughness factor* mendekati 1000, maka lapisan nanopartikel dapat menjebak pewarna yang cukup (Law, dkk., 2005).

Hasil Pengujian BET (Proses Mineralisasi) Rasio Derajat Aglomerasi



$$AN(50) = \frac{D_{BET}^3}{D_{XRD}^3}$$

Pada sampel dengan waktu kalsinasi 4 jam memiliki nilai luas permukaan yang kecil jika dibandingkan dengan sampel dengan waktu kalsinasi 2 jam dan 6 jam. Luas permukaan yang kecil menyebabkan adanya aglomerasi kasar, sehingga ukuran partikel yang terbentuk menjadi besar (Hsiang, 2007).



Derjat aglomerasi tertinggi pada sintesis proses mineralisasi dengan temperatur pemanasan 700°C dengan waktu pemanasan selama 4 jam yaitu sebesar 896,1

Hasil Pengujian BET (Prekursor TiCl_4)

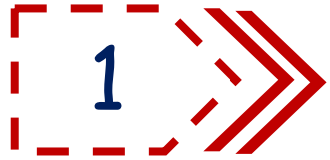


Waktu Kalsinasi (Jam)	Luas Permukaan (m^2/g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori (nm)	Ukuran Partikel BET (nm)
2	14,737	0,050	3,754	96,25
4	14,314	0,072	3,750	99,09
10	6,639	0,043	3,352	213,65
12	8,229	0,039	3,309	172,37

Waktu Kalsinasi (Jam)	Porositas (%)	Roughness Factor (μm)	AN (50)
2	17,46	51,45	13,62
4	23,59	46,26	24,53
10	15,39	23,76	44,02
12	14,16	29,88	21,54

Semakin lama waktu pemanasan, ukuran partikel yang dihasilkan semakin besar, dan luas permukaan akan semakin kecil. Volume pori yang dihasilkan semakin kecil.

KESIMPULAN



Dari beberapa proses sintesis yang telah dilakukan, fase rutile murni cepat terbentuk pada keadaan asam menggunakan HNO_3 .



Ukuran partikel terbesar didapatkan pada proses mineralisasi dengan temperatur 700°C selama 4 jam, yaitu sebesar 120,89 nm, dapat digunakan sebagai *scattering layer*.



Dari hasil pengujian BET nilai porositas mendekati 0,41 terdapat pada sintesis proses mineralisasi, sehingga efektif digunakan sebagai photoanode.

DAFTAR PUSTAKA



- Universitas of Colorado. **Mineral Structure and Property Data**
<ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>
- Yu, I. G., Kim, Y. J., Kim, H. J., Lee, C., and Lee, W. I. 2010. “Size-dependent light-scattering effect of nanoporous TiO₂ spheres in dye-sensitized solar cells”. **J. Mater. Chem.**, 2011, 21, 532-538.
- Grätzel, M., 2003.” Dye-sensitized solar cells”. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, vol 4, hal 145–153
- Avci, N., Smet, P.H., Poelman, H., Velde, N.V.D., Buysser, K. D., Driessche, I.V., Poelman, D., 2009. “Characterization of TiO₂ powders and thin films prepared by non-aqueous sol–gel techniques”. **J Sol-Gel Sci Technol** DOI :10.1007/s10971-009-2028-9
- Zhang, H., Banfield, J.F., 2000. “Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂”. **J. Phys. Chem. B**, vol 104, hal 3481-3487
- Dinnebier, Robert E. & Fries, K. “Modern XRD Methods in Mineralogy”.

TERIMA KASIH 😊 TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊 TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊 TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊 TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊

TERIMA KASIH 😊